

Thèse de Doctorat

Christophe MÉRIGNAC

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire

Discipline : Chimie théorique, physique, analytique
Unité de recherche : Laboratoire Subatech UMR 6457

Soutenue le 22 septembre 2017

Spéciation du tritium et du carbone 14 liés aux molécules organiques dans les effluents radioactifs liquides des Centres Nucléaires de Production d'Électricité

JURY

Président du jury	Thierry LEBEAU , Professeur, LPG Nantes
Rapporteurs :	Gérard COTE , Professeur, ENSC Paris Ali OUADI , Ingénieur de recherche, IPHC Strasbourg
Examineurs :	Thierry LEBEAU , Professeur, LPG Nantes Audrey BACCHETTA , Ingénieur, DIPNN (EDF-CEIDRE)
Invité(s) :	Laurent GRASSET , Maître de conférence, IUT Chimie Poitiers Isabelle DENIAU , Ingénieur, Laboratoire SMART Hélène SCHNEIDER , Ingénieur de recherche, EDF R&D (les Renardières)
Directeur de Thèse :	Gilles MONTAVON , Directeur de Recherche, Laboratoire Subatech (UMR 6457)
Co-encadrante de Thèse :	Catherine LANDESMAN , Ingénieure de recherche CNRS, Laboratoire Subatech (UMR 6457)

Rermerciements

Après 3 années et demi (presque 4) au sein du laboratoire, j'ai rencontré beaucoup de personnes que je souhaite remercier pour leur aide et leur soutien.

Je tiens dans un premier temps à remercier les membres du jury qui ont accepté d'être rapporteur ou examinateur de ma thèse : M.Ouadi, M.Cote, M.Lebeau et Mme.Bacchetta.

Je remercie également mon directeur de thèse, Monsieur Gilles Montavon, qui m'a accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble des nombreux encadrants qui m'ont suivi lors de ma thèse et qui ont permis que je la mène à bien. Dans un premier temps Catherine Landesman qui m'a supporté pendant ces « presque » 4 ans de thèse. Merci également à l'ensemble des personnes qui m'ont aidé de plus ou moins loin : Erwan Du Fou de Kerdaniel et Audrey Bacchetta qui m'ont accueilli au sein de leur laboratoire du CEIDRE pendant quelques jours (voire semaine) ; Hélène Schneider et Guillaume Heisbourg avec qui j'avais déjà travaillé avant la thèse et qui ont su m'accompagner tout le long de mon travail.

Je tiens à remercier Marcel et Isabelle qui m'ont apporté leur connaissance sur de nombreux domaines où j'étais novice.

Je tiens également à remercier les personnes qui m'ont permis de réaliser des expériences en dehors du laboratoire. M. Fabrice Monteau que je remercie de m'avoir formé et suivi au sein de son laboratoire (LABERCA). Merci également à M. Laurent Grasset, qui en plus de m'avoir aidé dans la réalisation d'expérience, a suivi le déroulement de ma thèse et ses petits traits d'humour ont permis le jour de la soutenance de me déstresser un peu. Merci encore !!

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer tout le long de ma thèse. Les thésards, post-doc, techniciens, chercheurs... merci à vous pour votre aide et votre soutien qui m'ont été d'un grand aide.

Etant surnommé « thèse de sport » par nombreux de mes collègues, je ne peux pas ne pas remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai passé d'agréable moment sur les terrains.

Merci également et surtout à ma femme qui m'a soutenu et suivi tout au long de cette thèse et qui a donné naissance à mes deux magnifiques petites filles Lola et Emmy.

Je tiens également à remercier ma famille que j'ai laissé dans le sud et qui m'a soutenu à distance.

Liste des acronymes	6
Introduction	7
Chapitre I : Etat de l'art	13
1 Les différents circuits de fonctionnement dans les réacteurs à eau sous pression	12
1.1 Principe de fonctionnement	12
2 Les différents circuits de traitement des fluides et effluents primaires et secondaires	15
2.1 Principe de fonctionnement	15
3 Recueil, rejets et contrôles des effluents radioactifs liquides	20
3.1 Recueil, contrôle et rejet des effluents chimiques et radioactifs (KER)	20
3.2 Stockage, contrôle et rejet des eaux usées de la salle des machines (SEK)	20
3.3 Contrôle et rejet.....	21
4 Identification des substances susceptibles d'être présentes et marquées avec le tritium et le carbone 14 dans les effluents	22
4.1 Conditionnement des circuits primaires et secondaires	22
4.2 Traitement des fluides primaire et secondaire	24
4.3 Activité lié à la maintenance des circuits	27
4.4 Molécules organiques identifiées dans les circuits	28
5 Le tritium.....	29
5.1 Caractéristiques physico-chimiques	29
5.2 Origines du tritium dans l'environnement.....	30
5.3 Spéciation du tritium dans l'environnement	32
5.4 Mécanismes de marquage de la matière organique par le tritium dans les CNPE ..	33
5.5 Impact du tritium chez l'homme.....	33
6 Le carbone 14	34
6.1 Caractéristiques physico-chimiques	34
6.2 Origines du carbone 14 dans l'environnement.....	35
6.3 Spéciation du carbone 14 dans l'environnement	36
6.4 Spéciation du carbone 14 dans les effluents des CNPE.....	36
6.5 Mécanismes de marquage de la matière organique par le carbone 14 dans les CNPE	38
6.6 Impact du carbone 14 chez l'homme	38
7 Problématique de l'étude et démarche expérimentale	39
7.1 Analyse de la matière organique	40
7.2 Analyse de la fraction de matière organique marquée.....	41
Conclusion.....	43

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes	45
Introduction	47
1 Prélèvement et conservation des échantillons	47
1.1 Prélèvements et analyses radiochimiques [LEM, 2010].....	47
1.2 Conservation des échantillons [NF EN ISO 5667-3]	47
2 Techniques utilisées pour l'identification et la quantification des molécules organiques	49
2.1 La chromatographie d'échange d'ions	49
2.2 La chromatographie de partage en phase inverse.....	52
2.3 Mesure du Carbone organique total – COT-mètre.....	54
2.4 La spectrométrie de masse (ESI-orbitrap)	55
3 Techniques utilisées pour la préconcentration	56
3.1 La lyophilisation.....	57
3.2 Distillation sous pression réduite	57
3.3 Etape de pré-concentration : étude comparative et optimisation des conditions	59
4 Quantification du tritium et carbone 14 par scintillation liquide	64
4.1 Analyse par scintillation liquide.....	64
4.2 Analyse du carbone 14 par oxidizer	67
4.3 Analyse du carbone 14 et du tritium	67
4.4 Analyse des molécules organiques tritiées	68
Conclusion	68
CHAPITRE III : Identification et quantification des molécules organiques potentiellement lié au tritium et/ou carbone 14	70
Introduction	72
1 Stratégie d'analyse des molécules d'intérêt	72
1.1 Analyse par Cl.....	72
1.1 Développement du protocole d'analyse pour l'hydrazine	73
1.2 Développement du protocole d'analyse pour l'EDTA.....	77
1.3 Bilan	85
2 Caractérisation chimique de l'effluent liquide brut	86
2.1 Identification et quantification des molécules organiques	86
2.2 Identification des ions inorganiques.....	91
2.3 Bilan	96
2.4 Bilan carbone organique total.....	97
3 Caractéristiques de l'effluent liquide après préconcentration (condensat)	99
3.1 Identification des composés	99

3.2	Conclusion	103
4	Quantification des différentes formes de tritium et carbone 14.....	104
4.1	Quantification du tritium sous formes inorganique et organique.....	104
4.2	Quantification du carbone 14 sous forme inorganique et organique	106
4.3	Quantification des molécules organiques marquées au tritium et/ou au carbone 14..	110
	110
	Conclusion.....	114
	Conclusions/Perspectives	116
	Annexes	118
	Annexe 1 : Constitution des prélèvements et analyses radiochimiques des effluents des baches KER/SEK	118
	Annexe 2 : Principe de la suppression chimique utilisée sur la chaîne chromatographique Metrohm.....	119
	Annexe 3 : Calcul des limites de détection	121
	Annexe 4 : Description de la source d'ionisation et du système orbitrap du spectromètre de masse.....	123
	Annexe 5 : Principe de la scintillation liquide	124
	Annexe 6 : Courbe de quenching du carbone 14 et du tritium réalisée sur le TriCarb LSC	125
	Annexe 7 : Détermination du seuil de décision sur l'analyse par scintillation liquide	128
	Annexe 8 : Courbe de calibration réalisée par chromatographie ionique pour les molécules organiques suivantes : morpholine, méthanoate, éthanoate.....	130
	Annexe 9 : Chromatogramme et temps de rétention associés aux ions inorganique en mode cation et anion.....	132
	Annexe 10 : Analyse par spectrométrie de masse pour l'identification des amines après complexation avec le chlorure de dansyl	134
	Annexe 11 : Incertitude de mesure	136
	Annexe 12 : Références des autres techniques utilisées lors de cette étude.....	141
	Liste des figures.....	142
	Liste des tableaux	145
	Références.....	147

Liste des acronymes

ASN : Autorité de Sûreté Nucléaire

APG : Purge des générateurs de vapeur

CNPE : Centre Nucléaire de Production d'Electricité

COT : Carbone Organique Total

EDTA : acide Ethylène Diamine Tétra acétique

EPR : Evolutionary Power Reactor

GMPP : Groupe MotoPompes Primaires

GV : Générateurs de vapeur

HT : hydrogène tritié

HTO : eau tritiée

ITER : International Thermonuclear Experimental Reactor

KER : Circuit de contrôle et rejet des effluents liquides de l'îlot nucléaire

REA : circuit d'appoint en eau borée

REI : Résines Echangeuses d'ions

REP : Réacteur à Eau sous Pression

RCV : circuit de contrôle Chimique et Volumétrique

RRI : circuit de Refroidissement Intermédiaire

SEK : Circuit de recueil, contrôle et rejet des effluents du circuit secondaire de la salle des circuits

TEG : Traitement des Effluents Gazeux

TEP : Traitement des Effluents Primaires

TEU : Traitement des Effluents Usés

TOL-E : Tritium Organiquement Lié – Echangeable

TOL-NE : Tritium Organiquement Lié – Non Echangeable

UV : Ultra-Violet

Introduction

En France, la totalité du parc nucléaire en exploitation est constituée de réacteur à eau sous pression (REP). Il contribue à 72,3% de la production d'électricité en France (donnée EDF). Ce parc se compose de 58 réacteurs nucléaires répartis sur 19 sites. En fonctionnement normal, les centrales nucléaires produisent des effluents (chimique et/ou radioactifs) qui doivent être traités avant rejet. Ces rejets peuvent être soit sous forme gazeuse, soit sous forme liquide. La réglementation exige que chaque CNPE contrôle ses effluents avant rejet afin de s'assurer du respect des valeurs limites prescrites dans les arrêtés de rejet.

Le cadre de l'étude concerne les effluents liquides radioactifs. Au sein de ces effluents, le tritium est, avec le carbone 14, l'un des principaux contributeurs aux rejets radioactifs liquides. Ils sont produits, dans le fluide primaire, par réactions nucléaires des neutrons sur des éléments tels que le bore 10 et le lithium 6 pour le tritium et l'oxygène 17, l'azote 14 et le carbone 13 pour le carbone 14. Ils peuvent également être produits au sein du combustible (fission U, Pu) mais restent, dans ce cas là, confinés jusqu'aux opérations de retraitement du combustible.

Dans l'environnement, en tant qu'isotopes radioactifs de l'hydrogène et du carbone, le tritium et le carbone 14 peuvent être associés à différents cycles de la biosphère tels que les cycles de l'eau, du carbone et de l'oxygène (photosynthèse ou la respiration). Ils peuvent également s'incorporer dans les organismes vivants et être transférés (à l'homme) via la chaîne alimentaire. Toutefois ces interactions dépendent fortement de la forme chimique sous lesquelles ils se trouvent initialement : sont-ils liés à des composés organiques ou inorganiques ? Quelles sont les liaisons ? On parle dans ce cas de spéciation chimique dans un environnement donné [SIG, 1992].

L'impact dosimétrique étant plus faible lorsque le tritium est rejeté sous forme liquide (1000 fois plus faible que pour des rejets gazeux), EDF préconise à l'ensemble des sites en exploitation de rejeter le tritium sous forme d'effluent liquide. Le retour d'expérience sur les rejets met en évidence qu'environ 98% de l'activité en tritium produit par les CNPE est rejetée sous forme liquide [ASN, 2010].

Les données sur la spéciation du tritium dans les rejets d'effluents radioactifs liquides sont peu nombreuses. L'eau tritiée apparaît être la forme majoritairement présente (97-99%) [LEG, 2008].

Pour le carbone 14, le retour d'expérience acquis par EDF donne la répartition suivante [DIN, 2004] :

- 75% du ^{14}C produit est rejeté sous forme d'effluents radioactifs gazeux (CO_2 , C_xH_y (CH_4 , C_2H_6)),
- 21% du ^{14}C produit est conditionné sous forme de déchets radioactifs solides (carbone 14 formé dans le cœur du réacteur),
- 4% du ^{14}C produit est rejeté sous formes d'effluents radioactifs liquides.

La forme chimique du carbone 14 dans les effluents liquides est également mal connue ; des études théoriques montrent que le carbone 14 se trouve soit sous forme organique (méthane-

gaz) en phase de fonctionnement soit sous forme inorganique (carbonate et hydrogénocarbonate) en conditions d'arrêt du réacteur [PET, 2010].

Les rejets liquides des CNPE sont donc essentiellement pour le tritium et le carbone 14 sous forme inorganique. Comme cela a été dit précédemment, l'impact biologique et environnemental du tritium et du carbone 14 dépend de leur spéciation.

Le tritium présent sous la forme d'eau tritiée (HTO) a un faible impact dosimétrique sur l'homme en raison de son élimination rapide par l'organisme (période biologique¹ courte d'environ 10 jours). L'énergie moyenne du tritium faible (5,7 keV) engendre un parcours moyen faible (6 µm dans les tissus biologiques).

Le carbone 14 inorganique est, quant à lui, distribué rapidement et uniformément dans tous les organes et tissus du corps et est retenu avec une période biologique de 40 jours [LEG, 2009].

Depuis quelques années, l'évaluation de l'impact de ces formes tritiées au sein des organismes soulève de nombreuses questions [EUR, 2008]. Entre 2006 et 2007, des publications britanniques [RIFE, 2006 ; HPA, 2007] ont suscité des interrogations sur le comportement du tritium dans l'environnement et sur l'impact biologique du tritium sur l'homme. Deux hypothèses existent, l'une explique que ces mesures peuvent résulter d'une rémanence d'un marquage des sédiments suite à des rejets antérieurs et la seconde par l'existence dans les mêmes eaux de rejets de molécules organiques tritiées. Celle qui semble la plus plausible est la seconde puisque la présence de molécules organiques tritiées est avérée. Cependant leur concentration est faible et donc non quantifiable.

Il est important de noter que le tritium lié à des molécules organiques a un impact dosimétrique plus important car sa période biologique peut atteindre 400 jours. Selon la molécule marquée (type collagène), cette dernière peut intégrer les noyaux des cellules [ASN, 2010]. L'impact dosimétrique des molécules organiques tritiées (ingérées ou inhalées) est plus important que celui du tritium sous forme d'eau tritiée [ASN, 2010]. Ce sont donc les formes organiques qui sont les plus pénalisantes pour le corps humain.

Dans ce contexte, en plus du développement de futures installations (EPR, ITER) et l'évolution des modes de gestion des combustibles nucléaires irradiés conduisant tous deux à l'augmentation des rejets en tritium, l'ASN a créé en 2008 deux groupes de travail ayant pour objectif de réaliser une synthèse sur les connaissances du comportement du tritium dans l'environnement et son impact biologique. Ces travaux ont conduit en 2010 à la publication du Livre Blanc du tritium [ASN, 2010].

Les résultats des travaux menés par les groupes de travail rappellent le faible impact des rejets de tritium en France (rejet majoritairement sous forme inorganique) et confirment l'absence de phénomène de bioaccumulation. Ils mettent toutefois en évidence le besoin d'engager des études complémentaires pour compléter les connaissances sur le comportement du tritium dans les effluents et l'environnement. La spéciation du tritium dans les effluents liquides est

¹ Période biologique : Temps au bout duquel la moitié de l'activité ingérée ou inhalée est éliminée du corps humain par des processus biologique (métabolisation, excrétion)

un des champs scientifiques qu'il est nécessaire d'investiguer pour compléter les données existantes dans la littérature.

La spéciation du carbone 14 dans les effluents liquides est également un sujet sur lequel les données disponibles sont peu nombreuses. Ce sujet est aussi important que celui de la spéciation du tritium.

Les principaux objectifs de ce travail sont d'identifier dans les effluents liquides d'un CNPE, les molécules organiques potentiellement radiomarquées par le tritium ou le carbone 14, puis de les quantifier.

Les difficultés analytiques majeures de cette étude sont d'une part, l'activité importante (de l'ordre du MBq²/L) du tritium (sous forme HTO) dans ces effluents qui demandera la mise en œuvre préalable à toute identification de molécules organiques d'une phase d'élimination de l'eau tritiée et d'autre part, le faible pourcentage de molécules organiques potentiellement radiomarquées (<3% attendu pour le tritium et beaucoup moins pour le carbone 14) présentes.

Ce manuscrit de thèse est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre présente un état de l'art sur le fonctionnement d'un réacteur et la gestion des flux et effluents, ceci permettra d'identifier les différentes molécules organiques d'intérêt potentiellement présentes dans les effluents radioactifs liquides. La spéciation du tritium et carbone 14 présentes au sein des effluents sont également présentées. Ce premier chapitre présente également la démarche expérimentale adoptée afin de répondre à la problématique de l'étude.

Le deuxième chapitre décrit le principe des techniques analytiques mises en œuvre et les conditions expérimentales choisies.

Enfin, le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus. Il est composé de deux parties. La première partie concerne l'identification et la quantification des molécules organiques présentes au sein des échantillons d'effluent étudiés. Un bilan quantitatif de l'ensemble des molécules organiques identifiées est dressé à la fin de cette partie. La seconde partie traite de la spéciation des formes tritium et carbone 14 dans les effluents liquides et en particulier de la quantification des molécules organiques potentiellement marquées avec ces radionucléides.

² Bq (Becquerel) : nombre de désintégration par seconde (MBq = 10⁶ Bq)

CHAPITRE I : Etat de l'art

1	Les différents circuits de fonctionnement dans les réacteurs à eau sous pression.	12
1.1	Principe de fonctionnement	12
1.1.1	Circuit primaire	13
1.1.2	Circuit secondaire	14
1.1.3	Circuit tertiaire	15
2	Les différents circuits de traitement des fluides et effluents primaires et secondaires	15
2.1	Principe de fonctionnement	15
2.1.1	Traitement des effluents issus du fluide primaire	16
2.1.2	Traitement des effluents secondaires	19
3	Recueil, rejets et contrôles des effluents radioactifs liquides	20
3.1	Recueil, contrôle et rejet des effluents chimiques et radioactifs (KER)	20
3.2	Stockage, contrôle et rejet des eaux usées de la salle des machines (SEK)	20
3.3	Contrôle et rejet	21
4	Identification des substances susceptibles d'être présentes et marquées avec le tritium et le carbone 14 dans les effluents	22
4.1	Conditionnement des circuits primaires et secondaires	22
4.1.1	Circuit primaire	22
4.1.2	Circuit secondaire	24
4.2	Traitement des fluides primaire et secondaire	24
4.2.1	Dégradation des résines échangeuses d'ions (REI)	24
4.2.2	Dégradation des molécules organiques	27
4.3	Activité liée à la maintenance des circuits	27
4.3.1	Lessivage des générateurs de vapeurs	27
4.3.2	Lavage du linge contaminé (laverie)	28
4.3.3	Décontamination de la piscine du bâtiment réacteurs	28
4.4	Molécules organiques identifiées dans les circuits	28
5	Le tritium	29
5.1	Caractéristiques physico-chimiques	29
5.2	Origines du tritium dans l'environnement	30
5.3	Spéciation du tritium dans l'environnement	32
5.3.1	Eau tritiée	32
5.3.2	Tritium gazeux (HTO vapeur, hydrogène tritiée et CH ₃ T)	32
5.3.3	Tritium organiquement lié (TOL)	32

5.4	Mécanismes de marquage de la matière organique par le tritium dans les CNPE ..	33
5.5	Impact du tritium chez l'homme	33
6	Le carbone 14	34
6.1	Caractéristiques physico-chimiques	34
6.2	Origines du carbone 14 dans l'environnement.....	35
6.3	Spéciation du carbone 14 dans l'environnement	36
6.4	Spéciation du carbone 14 dans les effluents des CNPE.....	36
6.5	Mécanismes de marquage de la matière organique par le carbone 14 dans les CNPE	38
6.6	Impact du carbone 14 chez l'homme	38
7	Problématique de l'étude et démarche expérimentale	39
7.1	Analyse de la matière organique	40
7.2	Analyse de la fraction de matière organique marquée.....	41
7.2.1	Séparation de l'eau tritiée vis-à-vis des molécules organiques.....	42
7.2.2	Analyse du tritium et du carbone 14	42
7.2.3	Analyse des molécules organiques marquées.....	42
	Conclusion.....	43

1 Les différents circuits de fonctionnement dans les réacteurs à eau sous pression

En France, la totalité du parc nucléaire en exploitation est constituée de REP (Réacteur à Eau sous Pression). Ce parc se compose de 58 réacteurs nucléaires répartis sur 19 sites (34 réacteurs de 900MWe, 20 réacteurs de 1300MWe et 4 réacteurs de 1450MWe).

Une centrale nucléaire de production d'électricité (CNPE) de type REP est constituée de trois principaux circuits indépendants ; le circuit primaire et secondaire étant des circuits fermés (Figure 1).

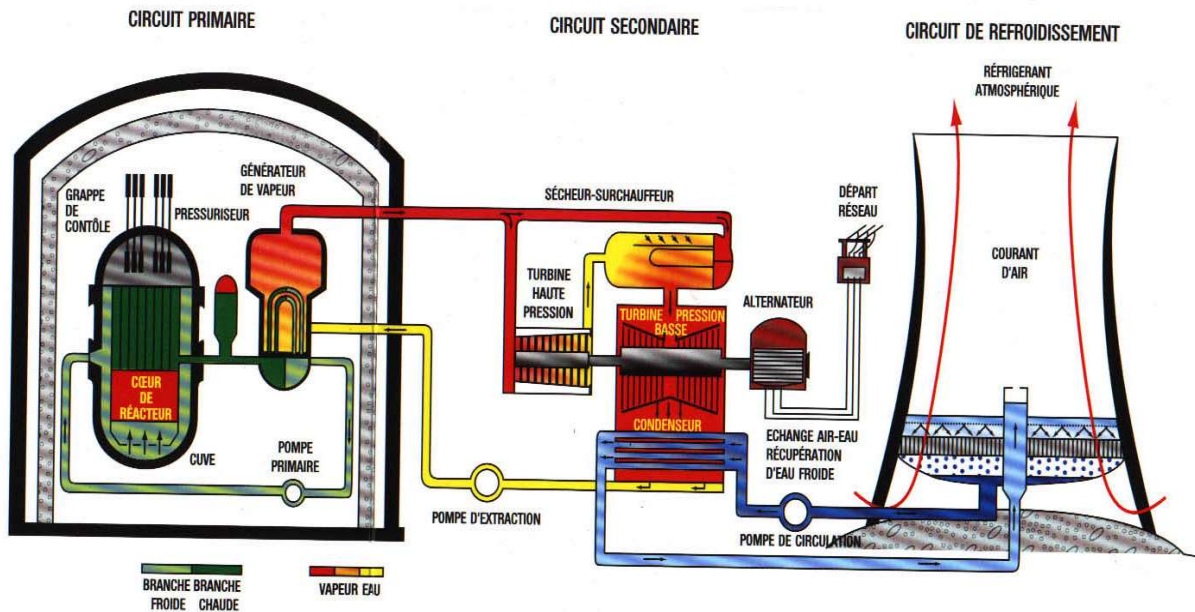


Figure 1 : Exemple de Schéma représentatif d'un CNPE de type REP (circuit semi-ouvert) [MAB, 2012]

La sûreté nucléaire des CNPE est un enjeu majeur pour la protection de l'environnement et de la population. Elle est principalement assurée par :

- Les trois barrières de confinement (gaine combustible, circuit primaire, bâtiment réacteur),
- Le conditionnement des circuits (limitation de la corrosion, contrôle de la réactivité...).

1.1 Principe de fonctionnement

Le circuit primaire est en contact avec le cœur du réacteur où la réaction de fission se produit. L'énergie produite est extraite par circulation d'eau sous pression. Le circuit secondaire permet d'extraire la chaleur du circuit primaire via les générateurs de vapeur (GV). Les GV permettent de transformer l'eau liquide en vapeur d'eau. Cette vapeur entraîne une turbine qui transforme la chaleur en énergie mécanique. Cette turbine est couplée à un alternateur, l'énergie mécanique devient donc énergie électrique. Le circuit tertiaire via le condenseur permet de transformer la vapeur d'eau du circuit secondaire en eau liquide qui est réinjecté dans les GV.

1.1.1 Circuit primaire

Le circuit primaire permet l'extraction de la chaleur dégagée dans le cœur du réacteur nucléaire par circulation d'eau sous pression. Trois ou quatre boucles sont raccordées à la cuve du réacteur, et comprennent chacune un générateur de vapeur et une pompe de circulation. Sur l'une de ces boucles, un système de pressurisation contrôle la pression du circuit primaire et contribue au maintien de la masse d'eau au sein du circuit [DEL, 2010]. Au sein du réacteur, le combustible est l'oxyde d'uranium enrichi de 3,5-5% en isotope fissile d' ^{235}U ou le MOX (Mixed OXides) contenant un mélange d' ^{238}U et de ^{239}Pu (entre 5 et 12,5% selon les besoins des réacteurs). Le MOX est constitué à partir du retraitement du combustible usé [IRSN, 2013].

Le combustible est conditionné sous forme de pastilles cylindriques d'oxyde (diamètre 8,2 mm, hauteur 13,3 mm [ARE, 2009]) empilées et maintenues dans une gaine de zircaloy³ d'environ quatre mètres de haut. L'ensemble pastilles, gaines et ressorts est appelé « crayon combustible ». Ces crayons sont agencés sous forme d'assemblage combustible (17 x 17) (Figure 2) [DEL, 2010].

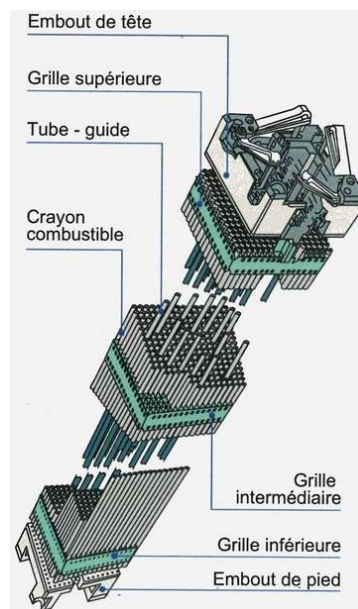


Figure 2 : Schéma d'un assemblage combustible

En fonction de la puissance du réacteur, entre 120 et 250 assemblages sont chargés dans la cuve du réacteur. Ces assemblages sont localisés au cœur du réacteur où se déroule la réaction de fission nucléaire en chaîne. La réaction de base est la capture d'un neutron par un atome d'uranium 235 qui va fissionner (Figure 3) et conduire à la production d'énergie par l'émission de :

- Produits de fission : éléments plus légers répartis sur deux plages de masse avec un fragment lourd (avec une masse autour de 140) et un léger de masse ~95,
- ~2,5 neutrons/réaction,
- Une énergie de l'ordre de 200 MeV.

³ Zircaloy : alliage de zirconium (98,23% en masse), d'étain (1,45%), de chrome (0,10%), fer (0,21%), et hafnium (< 0,01%) [OLD, 1978]

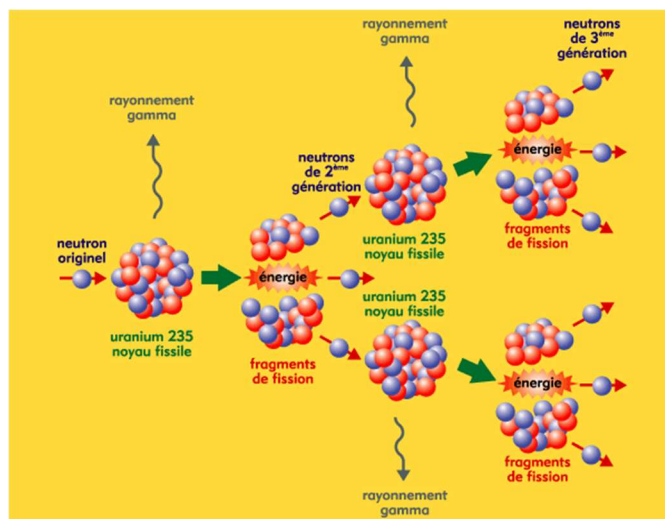


Figure 3 : Schéma des réactions de fission [THI, 2014]

1.1.2 Circuit secondaire

Le circuit secondaire diphasique est constitué de deux parties : le poste d'eau et le circuit vapeur vive (VVP) (Figure 4)

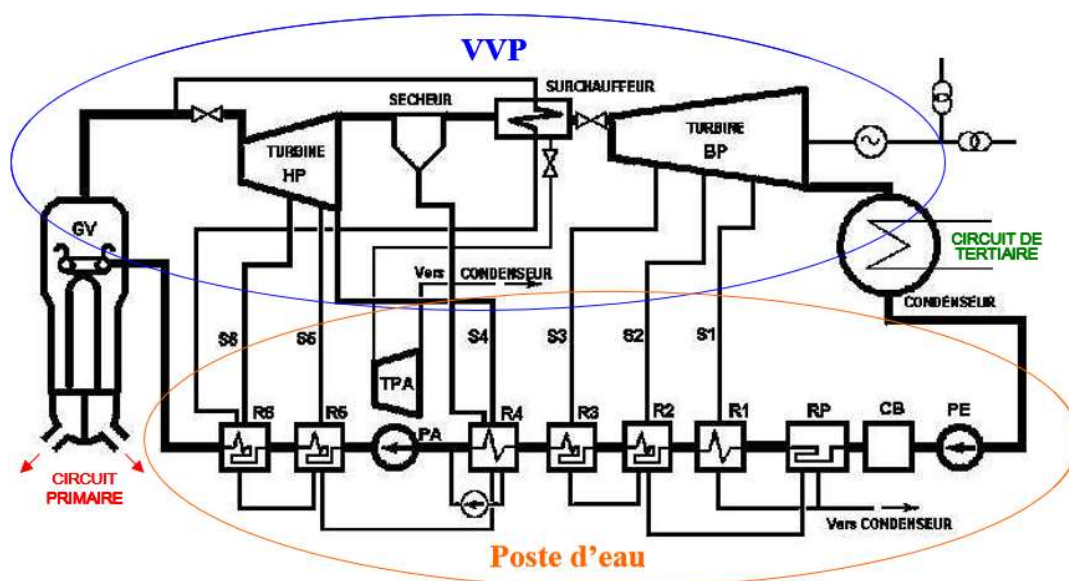


Figure 4 : Schéma du circuit secondaire d'une centrale REP [DEL, 2010]

L'eau se vaporise dans le circuit vapeur vive (VVP) dans les générateurs de vapeur où la vapeur subit une première détente dans un corps haute pression (HP, de 55 bar à 11 bar), puis elle est récupérée, séchée et surchauffée pour subir une seconde détente dans les trois corps basse pression (BP, de 11 bar à 0,05 bar). La vapeur acquiert une grande vitesse lors de sa détente permettant ainsi d'entraîner les roues de la turbine (composée de plusieurs étages). La sortie du dernier étage de la turbine donne directement sur le condenseur, un échangeur de chaleur dont la pression est maintenue à environ 50 mbar. L'eau condensée dans cet appareil est réutilisée pour réalimenter les générateurs de vapeur [DEL, 2010].

Le poste d'eau est situé entre les générateurs de vapeurs (GV) et le condenseur où l'eau reste sous forme liquide. Des turbopompes alimentaires élèvent la pression de cette eau, et

l'envoient dans les GV au travers de poste d'eau haute pression (HP) composé de réchauffeurs HP utilisant de la vapeur issue de soutirages des corps HP de la turbine. Ces échangeurs de chaleur (réchauffeurs R1 à R6) élèvent la température de l'eau jusqu'aux générateurs de vapeur (de 30 à 220°C).

1.1.3 Circuit tertiaire

Le circuit tertiaire, appelé également circuit de refroidissement a pour fonction de condenser la vapeur sortant de la turbine du circuit secondaire. Il comporte pour cela un condenseur, échangeur thermique, composé de milliers de tubes dans lesquels circule l'eau froide provenant du milieu extérieur (mer ou rivière) ou d'un circuit de réfrigération atmosphérique. L'eau du circuit de refroidissement échauffée dans le condenseur est ensuite soit rejetée dans le milieu (circuit ouvert), soit, lorsque le débit de la rivière est trop faible ou l'échauffement trop important par rapport à la sensibilité du milieu, refroidie par une tour aéroréfrigérante (circuit ouvert ou semi-ouvert) [ASN, 2010].

2 Les différents circuits de traitement des fluides et effluents primaires et secondaires

2.1 Principe de fonctionnement

Trois circuits permettent de traiter le fluide primaire : le circuit de contrôle chimique et volumétrique (RCV), le circuit de traitement des effluents primaires (TEP), le circuit de traitement et refroidissement de l'eau des piscines et le circuit de traitement des effluents usés (TEU). Le fluide secondaire est traité par le circuit de purge des générateurs de vapeur (APG). Ces circuits sont présentés sur le schéma suivant (Figure 5).

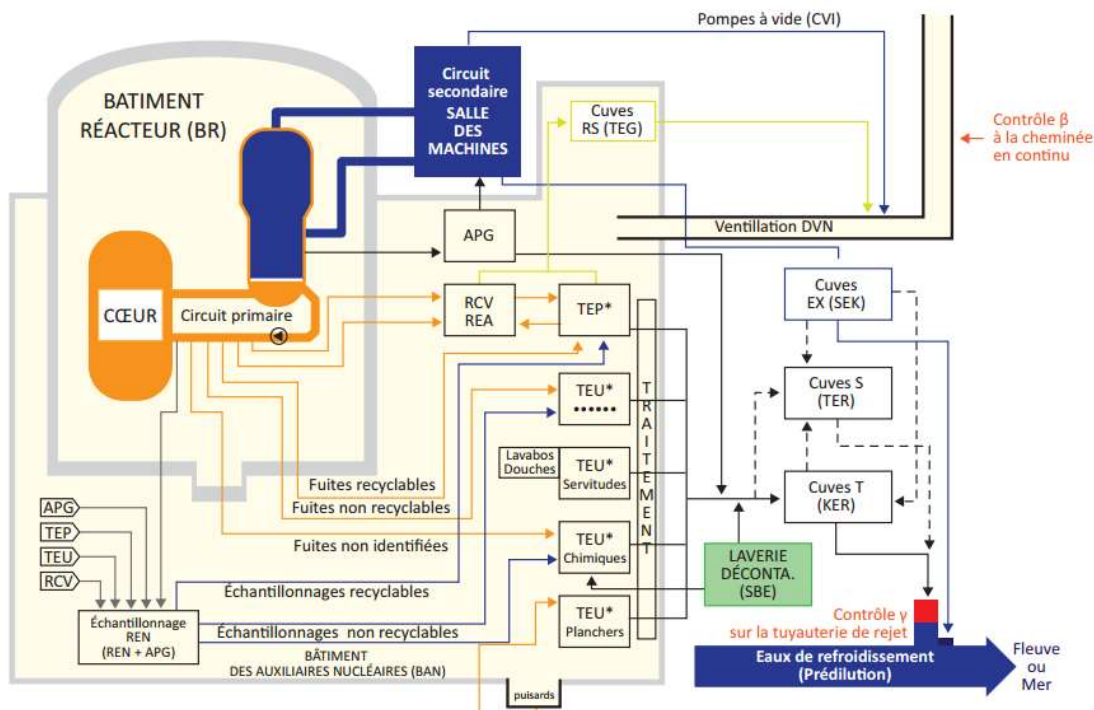


Figure 5 : Circuits de traitement des fluides primaires et secondaires d'une centrale REP 900 MWe (donnée EDF)

Les différentes techniques utilisées dans les circuits de traitement sont :

- Les filtres : élimination des particules dans les effluents,
- Les résines échangeuses d'ions (anionique, cationique et lits mélangés) : rétention des produits de fission, de corrosion et polluant chimique,
- Les évaporateurs.

2.1.1 Traitement des effluents issus du fluide primaire

2.1.1.1 Circuit de contrôle chimique et volumétrique (RCV)

Le circuit de contrôle Chimique et Volumétrique (RCV) assure de multiples fonctions dont trois essentielles :

- Maintien des concentrations des composés de conditionnement du fluide dans les limites prévues,
- Rétention des impuretés présentes dans le circuit primaire quelles soient aqueuses (en utilisant des résines échangeuses d'ions), solides (par les filtres) ou gazeuses (par dégazage),
- Maintien d'un niveau d'eau constant dans le circuit primaire en absorbant les variations de volume d'eau primaire inhérentes aux fluctuations de la masse volumique de l'eau du fait des variations de température et des fuites.

Le schéma simplifié du RCV est présenté sur la Figure 6.

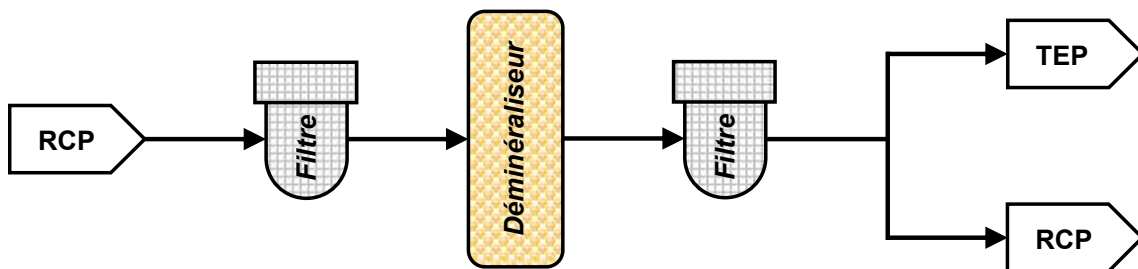


Figure 6 : Schéma de principe du RCV d'une centrale de type REP

Le fluide primaire est refroidi jusqu'à atteindre une température comprise entre 25 et 45°C grâce à des échangeurs de chaleur, puis le fluide est détendu jusqu'à atteindre une pression de 3 bar grâce à des vannes de détente.

Cette eau refroidie et détendue est ensuite traitée par un ensemble de filtres et déminéraliseurs (résines échangeuses d'ions), avant de parvenir dans un réservoir appelé « Réservoir de contrôle volumétrique ». Il permet de préparer (conditionnement chimique, ajout de gaz, dégazage) le fluide avant réinjection vers le circuit primaire.

2.1.1.2 Circuit de traitement des effluents primaires (TEP)

Ce circuit assure :

- l'épuration,
- le dégazage des effluents et envoi vers un réservoir de stockage,
- la séparation en distillats(eau)/concentrats(acide borique) par un procédé d'évaporation.

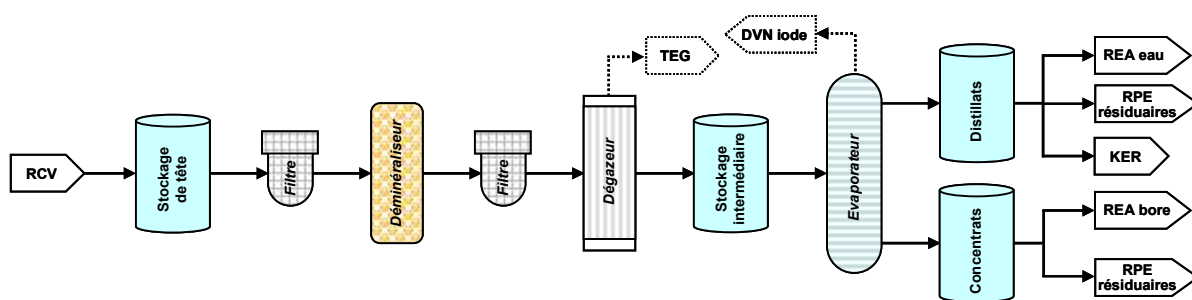


Figure 7 : Schéma simplifié du circuit de traitement des effluents primaires (TEP).

Le circuit TEP (Figure 7) constitue la première étape de traitement des effluents issus du RCV avant leur rejet. Il est composé successivement d'une bêche de stockage de tête, d'un système d'épuration composé de filtres et de résines, d'un dégazeur, d'une bêche de stockage intermédiaire, d'un évaporateur, d'une bêche des distillats et d'une bêche des concentrats. Les distillats sont soit renvoyés vers les appoints d'eau du RCV (REA eau), soit dirigés *via* RPE (circuit de purges et événements de l'îlot nucléaire) vers le traitement des effluents usés (TEU), ou encore dirigés directement vers KER⁴ en vue de leur rejet. Les concentrats sont quant à eux acheminés vers les appoints de bore du RCV (REA bore) ; s'il est nécessaire de les rejeter, ils sont transférés, *via* RPE, vers le circuit de traitement des effluents usés (TEU) pour un traitement complémentaire avant rejet.

2.1.1.3 Circuit de traitement des effluents usés (TEU)

Le circuit de Traitement des Effluents Usés (TEU) draine la totalité des effluents non recyclables. Ils sont collectés par le circuit de purges et événements (RPE) puis orientés vers des moyens de traitement adaptés du circuit (Figure 8).

⁴ Bêche KER : réservoir destiné à recevoir l'ensemble des effluents issus des circuits de traitement avant contrôle et rejet dans l'environnement.

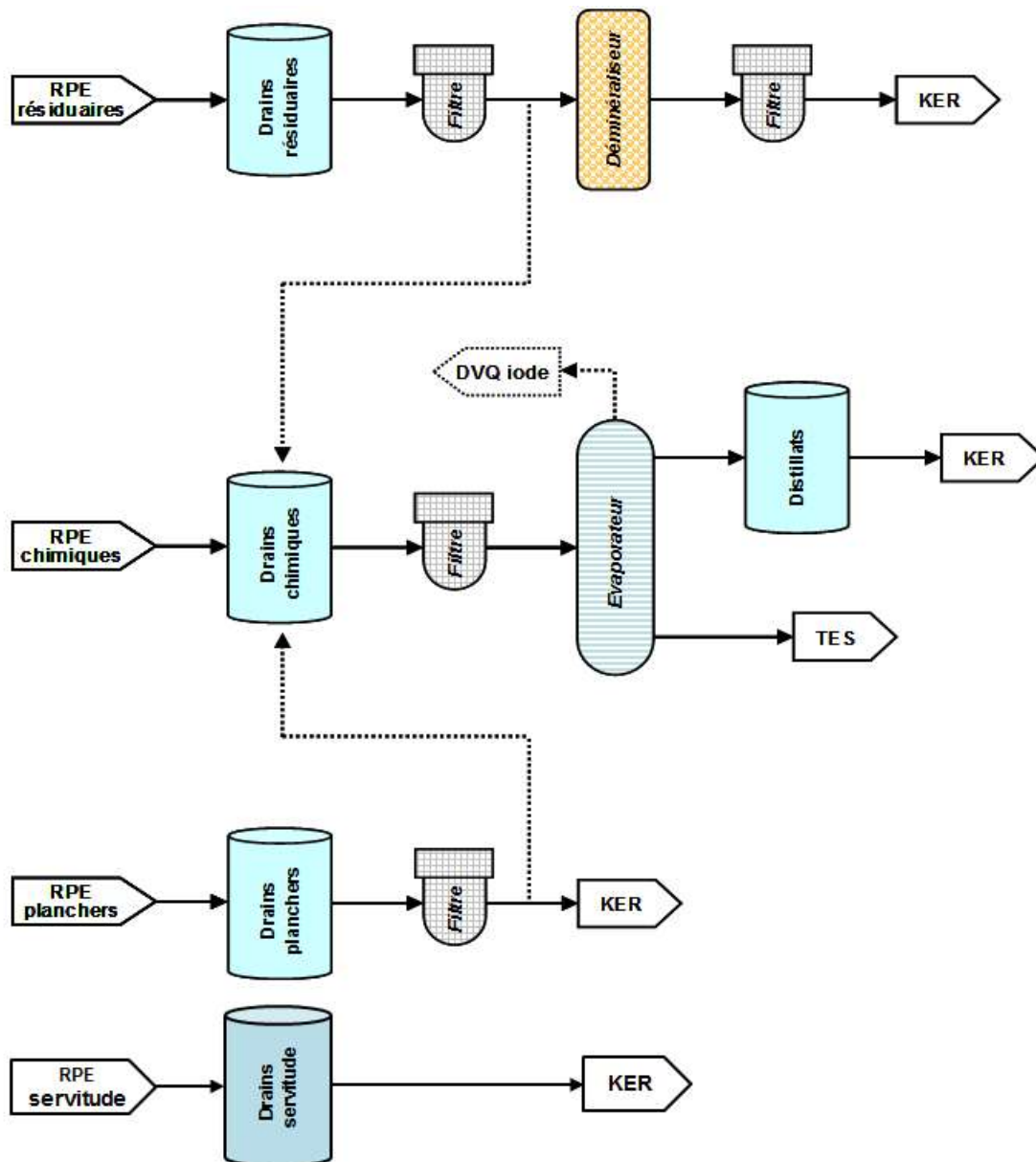


Figure 8 : Schéma simplifié du circuit de traitement des effluents usés (TEU) (donné EDF)

Le traitement de l'effluent est adapté en fonction de ses caractéristiques. Les effluents sont répartis en quatre catégories (drains résiduaire, effluents chimiques, drains de planchers et effluents de servitude) qui sont recueillies et stockées avant traitement.

Les drains résiduaire, généralement actifs et non pollués chimiquement sont filtrés, puis traités par déminéralisation et ensuite envoyés vers le circuit KER. Ils peuvent éventuellement être traités par évaporation. Ils peuvent aussi être envoyés directement au circuit KER après contrôle et filtration.

Les drains chimiques, généralement actifs et pollués chimiquement, sont filtrés puis traités par évaporation afin de les séparer en deux phases liquides distinctes :

- Un concentrat constitué des sels en solution et des matières en suspension, dans lequel se trouve la quasi-totalité de l'activité,
- Un distillat de grande pureté physico-chimiques.

Les concentrats sont envoyés vers le réservoir de stockage du circuit de traitement des effluents solides (TES). Les distillats sont envoyés, après contrôle et entreposage vers KER.

Les drains de planchers, généralement peu actifs et qui peuvent être pollués chimiquement, sont envoyés au circuit KER, après contrôle et filtration des matières en suspension. Ils peuvent éventuellement être traités par évaporation.

Les effluents de servitude sont normalement envoyés vers KER. Ils peuvent éventuellement être traités par évaporation.

Le circuit de traitement TEU est constitué de filtres et de déminéraliseurs. Ces derniers sont principalement composés de résines échangeuses d'ions présentées sous forme de lit mélangés (cationique + anionique). Ils assurent l'élimination des éléments chimiques indésirables car ils présentent un risque de corrosion du circuit primaire (Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} et Na^+), des produits de fissions ^{132}I , ^{133}I , ^{134}I , ^{135}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs (susceptibles de se retrouver dans le circuit primaire à cause des défauts d'étanchéité du gainage) et des produits de corrosion (ferrite de cobalt et de nickel, magnétite), actifs ou non [MEG, 2006].

2.1.2 Traitement des effluents secondaires

Le fluide secondaire est traité par le circuit de Purges des Générateurs de vapeur (APG) schématisé sur la Figure 9.

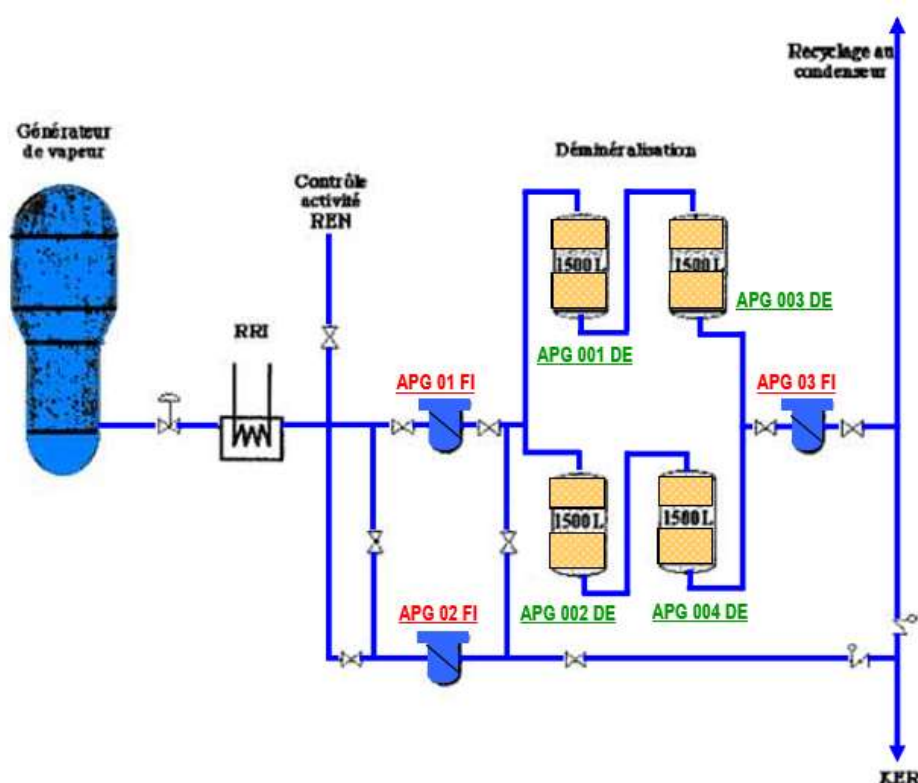


Figure 9 : Schéma du circuit APG sur le pallier 900 MWe [MAB,2012]

La purification est assurée par deux voies de traitement. Chaque voie est constituée d'un déminéraliseur cationique sous forme protonée (H) suivi d'un déminéraliseur anionique sous

forme hydroxylée (OH). Ce premier déminéraliseur permet de maintenir le conditionnement du circuit secondaire tout en assurant la purification du circuit [BEL, 2008].

Lorsque les purges des GV ne sont pas recyclées au condenseur, elles sont envoyées après filtration vers les bâches KER.

3 Recueil, rejets et contrôles des effluents radioactifs liquides

3.1 Recueil, contrôle et rejet des effluents chimiques et radioactifs (KER)

Ce système a pour rôle de recueillir les effluents liquides chimiques et radioactifs, d'en contrôler et d'en comptabiliser l'activité et d'en effectuer le rejet dans le milieu naturel par l'intermédiaire de l'ouvrage de rejet.

Les effluents recueillis par le circuit KER proviennent :

- des parties nucléaires de l'installation,
 - o les distillats d'évaporation du Traitement des Effluents Primaires (via le circuit TEU) pour assurer la déconcentration du tritium de l'eau primaire,
 - o les Purges des Générateurs de Vapeurs (circuit APG) au redémarrage après arrêt à froid, au premier démarrage et sur entrée d'eau brute au condenseur,
 - o les distillats d'évaporation du TEU,
 - o les drains résiduels traités par filtration et déminéralisation (TEU),
 - o les drains de planchers et de servitudes traités par filtration (TEU),
- des eaux de la laverie qui sont filtrées avant d'être envoyées vers KER,
- du système SEK (dans certain cas particulier d'exploitation) : les eaux recueillies dans le puisard SEK qui sont filtrées avant d'être envoyées vers KER.

Tous les effluents recueillis sont filtrés à 5 µm, sauf pour les purges des générateurs de vapeurs qui sont filtrées à 25µm.

3.2 Stockage, contrôle et rejet des eaux usées de la salle des machines (SEK)

Le système SEK a pour rôle de collecter, stocker, contrôler et comptabiliser avant rejet l'activité des effluents liquides chimiques susceptibles d'être faiblement radioactifs (Beta global < 4 Bq.L⁻¹ ; ³H < 400 Bq.L⁻¹).

Ces effluents proviennent :

- Des vidanges des postes d'eau de chaque tranche,
- Des fuites dans la zone poste d'eau,
- Des condensats résultant des fuites de vapeur du circuit secondaire,
- Des fuites dans la galerie technique vers les bâtiments des auxiliaires généraux (BAG), et venant des puisards de la salle des machines,
- De la phase « eau » issue des deshuileurs de tranche.

3.3 Contrôle et rejet

Tous les effluents, qu'ils soient radioactifs ou non, sont orientés vers un ouvrage de rejet unique qui constitue le rejet principal du site. Cet ouvrage collecte les retours d'eau brute (eau douce ou eau de mer) des circuits de refroidissement (condenseurs des turbo-alternateurs, purges des tours aéroréfrigérantes, échangeurs) dans lesquels les effluents sont pré-dilués. À cette fin, un débit minimal d'eau brute est assuré en permanence dans cet ouvrage de rejet (Figure 10) [HAR, 2015].

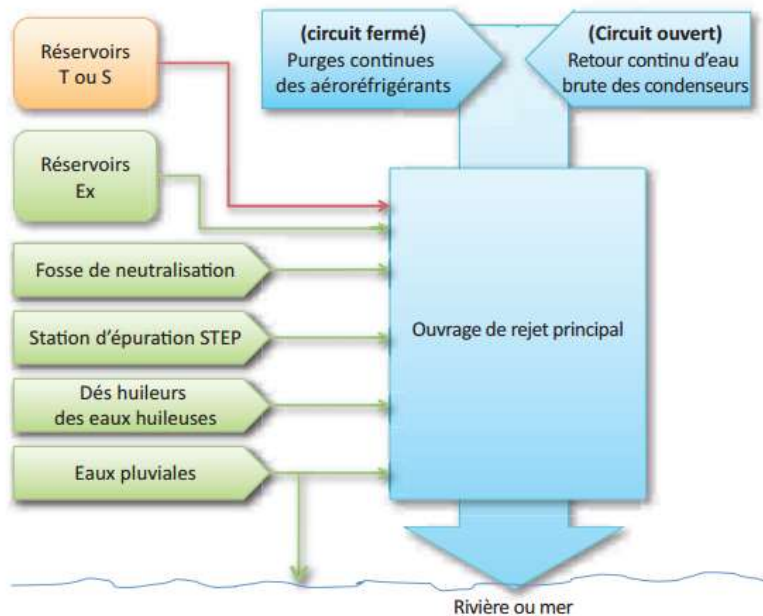


Figure 10 : Schéma de collecte des effluents liquides

Le réservoir KER contient des isotopes radioactifs qui se composent de :

- Tritium,
- Carbone 14,
- Produit d'activation (^{60}Co , ^{58}Co ...),
- Produit de fission (^{137}Cs , ^{131}I ...).

Ces réservoirs contiennent, en plus des substances radioactives, des substances chimiques telles que :

- acide borique, lithine, hydrate d'hydrazine, phosphates, détergents provenant du lavage du linge contaminé ou des douches,
- Les produits de conditionnement du circuit secondaire (morpholine, hydrazine, ammoniacque, le cas échéant de l'éthanolamine et leurs dérivés azotés tels que nitrates et nitrites) si les réservoirs ont collecté les purges des générateurs de vapeur [HAR, 2015].

Ces effluents, contenant le tritium et le carbone 14 sont donc étudiés dans le cadre de cette étude.

Les rejets des CNPE sont effectués conformément aux autorisations de rejets, spécifiques à chaque site. Les limites d'activités dépendent des CNPE (type de palier, nombre de réacteurs).

Au sein des centrales, les mesures radiologiques principales de contrôle sont :

- Mesure de l'indice de radioactivité β global,
- Mesure de l'indice de radioactivité gamma global,
- Mesure de la composition isotopique par spectrométrie gamma,
- Mesure du tritium et du carbone 14.

L'exploitation des CNPE conduit à la production d'effluents chimiques et radioactifs. Ces effluents sont envoyés vers des circuits de traitement avant rejet. Le tritium et le carbone 14, comme observé ultérieurement (cf 5 et 6), contribue principalement à l'impact dosimétrique. Ce dernier dépend des formes chimiques. Il est donc important d'étudier les substances chimiques pouvant être marquées par ces deux radionucléides. Cette étude fait l'objet de la partie 4 de ce chapitre.

4 Identification des substances susceptibles d'être présentes et marquées avec le tritium et le carbone 14 dans les effluents

Les fluides caloporteurs des circuits de refroidissement d'une centrale nucléaire de type REP sont composés exclusivement d'eau. Dans le cas du circuit primaire et secondaire, il s'agit d'eau ultra-pure à laquelle sont ajoutés des additifs chimiques. Ces derniers permettent en phase d'exploitation de maintenir des conditions de sûreté :

- Contrôle de la réactivité neutronique (primaire),
- Limitation de la production et du transport des produits de corrosion, maintien de la tenue des matériaux et d'éviter l'encrassement des circuits (primaire et secondaire).

Les additifs chimiques peuvent également provenir de :

- Etape de maintenance (lessivage des générateurs de vapeur),
- les molécules issues de la dégradation des résines échangeuses d'ions,
- les molécules issues de la dégradation des additifs chimiques.

L'objectif de cette partie est d'identifier les différentes molécules organiques susceptibles d'être présentes dans les effluents et potentiellement marquées avec le carbone 14 et le tritium. L'étude des différents mécanismes de marquage est également traitée.

4.1 Conditionnement des circuits primaires et secondaires

4.1.1 Circuit primaire

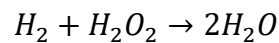
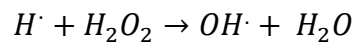
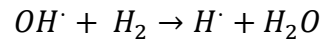
4.1.1.1 Contrôle de la réactivité

Du bore est introduit dans le circuit primaire sous forme d'acide borique (H_3BO_3). Il est introduit en tant que modérateur neutronique et absorbe les neutrons produits lors de la réaction de fission. L'acide borique permet de maîtriser la « réactivité » du réacteur.

4.1.1.2 Contrôle de la corrosion

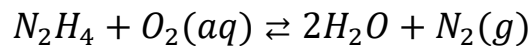
L'ajout de lithine (LiOH) permet de contrôler le pH (7,2 à 300°C [ELA, 2004]) du fluide primaire et de limiter la corrosion des tuyauteries (enjeu sûreté).

Lors de la radiolyse de l'eau (flux neutronique), des radicaux sont formés (e^-_{aq} , H^\cdot , OH^\cdot , HO_2^\cdot) [PAS, 1997]. Du dihydrogène (H_2) est ajouté au milieu pour neutraliser la réaction de radiolyse de l'eau et limiter l'oxygène dissous qui facilite la corrosion (réaction ci-dessous). Le dihydrogène dissous dans l'eau se comporte comme un capteur de radicaux hydroxyles. La réaction de radiolyse γ transforme un radical fortement oxydant (OH^\cdot) en un radical fortement réducteur, l'atome d'hydrogène. Le radical H^\cdot réagit avec le peroxyde d'hydrogène formé par radiolyse pour reformer un radical OH^\cdot [CAT, 2002] [FRA, 2003]. Le bilan de cette réaction en chaîne consiste en la recombinaison d'une molécule d'hydrogène et de peroxyde d'hydrogène en deux molécules d'eau [PAS, 1997] :



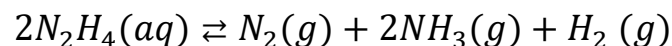
Pour que la recombinaison de l'eau soit efficace, il faut un nombre suffisant de radicaux capables de réduire l'oxygène en peroxyde d'hydrogène et de propager ainsi la réaction en chaîne avec l'hydrogène.

En plus du dihydrogène, de l'hydrazine (N_2H_4) est injectée lors de la phase de démarrage afin d'éliminer l'oxygène dissous selon la réaction suivante :



La concentration en oxygène dissous est ainsi maintenue à un niveau très faible ($< 1\mu g/kg$) [STU, 1997] afin de réduire les risques de corrosion sous contrainte⁵ des tubes de GV (générateurs de vapeurs).

Mais l'hydrazine peut également se décomposer en NH_3 lorsque la température est supérieure à $120^\circ C$ selon la réaction suivante :



4.1.1.3 *Autres substances susceptibles d'être présentes*

L'ion phosphate (PO_4^{3-}) peut aussi être retrouvé dans le circuit primaire. Ce dernier provient essentiellement du réactif de conditionnement (phosphate trisodique dodécahydraté) du circuit de refroidissement intermédiaire. Sa présence peut être expliquée par une fuite de ce circuit au niveau du circuit RCV [DEL, 2010].

Le calcium, le magnésium et l'aluminium peuvent être retrouvés sous forme soluble à l'état de trace dans le fluide primaire suite à l'injection de l'eau d'appoint [MEG, 2006].

⁵ *Corrosion sous contrainte : Action conjuguée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif généralement aqueux (exemple des aciers inoxydables en présence de vapeur à haute température)*

4.1.2 Circuit secondaire

L'eau du circuit secondaire est conditionnée par l'ajout d'hydrazine (N_2H_4), de morpholine (C_4H_9NO) ou de l'éthanolamine (C_2H_7NO) afin d'obtenir un pH (alcalin) de moindre corrosion. L'hydrazine est aussi ajoutée pour limiter le phénomène de corrosion par élimination de l'oxygène présent dans le circuit [MAB, 2012]. Le circuit secondaire du CNPE de Chinon, site sur lequel les prélèvements ont été réalisés pour l'étude, est conditionné à la morpholine.

Les eaux issues des salles des machines ne sont pas classées dans les effluents radioactifs. Elles peuvent toutefois présenter des traces de radioactivité (tritium principalement) provenant des microfuites du circuit primaire vers le secondaire. Dans ce cas les effluents du secondaire devront être traités comme un effluent radioactif. Ces situations conduisent à l'introduction de molécules organiques (morpholine, hydrazine...) dans les effluents liquides (bâches KER).

Des produits de corrosion ainsi que des contaminants (sulfate, fer, sodium...) peuvent être également détectés et proviennent respectivement des matériaux de la tuyauterie et des appoints d'eau de refroidissement au niveau du condenseur. A l'état de traces, ces éléments sont susceptibles de se concentrer dans les zones confinées des Générateurs de Vapeur (GV). Ce phénomène est appelé la séquestration. Il se produit par diffusion aux interfaces liquide/vapeur des GV. Seules les espèces peu volatiles, comme les silicates, les phosphates, les sulfates, les acétates, les glycolates, les méthanoates, les chlorures et le sodium, sont susceptibles d'être séquestrées [OLL, 1997]. Lors de l'arrêt du flux thermique (baisse de puissance du réacteur) certains éléments chimiques concentrés dans les zones confinées peuvent se rediluer dans le milieu. C'est la déséquestration. Ces éléments sont donc susceptibles d'être retrouvés dans les effluents liquides radioactifs (KER).

4.2 Traitement des fluides primaire et secondaire

Dans le parc nucléaire français, la quasi-totalité des circuits de traitement des REP (TEP, TEU, APG...) sont composés de résines échangeuses d'ions (REI) de nature polystyrénique. La seule différence (entre ces REI) concerne la nature chimique des groupements fonctionnels (anionique ou cationique) greffés [MEG, 2006].

Ces résines, en se dégradant dans les circuits de traitement, peuvent générer des molécules organiques susceptibles de se retrouver dans les effluents [MEG, 2006] [KOR, 1989]. Les dégradations concernent principalement les groupements fonctionnels des REI.

4.2.1 Dégradation des résines échangeuses d'ions (REI)

L'échange d'ions est un procédé physico-chimique, où les ions contenus dans une solution sont extraits de cette solution par adsorption sur un solide. La quantité adsorbée d'ions est remplacée par une quantité équivalente (si les charges sont les mêmes) d'autres ions. Dans le cas contraire, les ions de charges opposés sont élués sans être retenus par la résine.

Lors du fonctionnement des CNPE, les REI sont confrontées à des conditions physico-chimiques (haute température, rayonnement, conditions oxydantes) pouvant entraîner une modification et une dégradation de leur structure.

Dans cette partie sera traitée le cas des résines échangeuses de cations et d'anions utilisées dans les différents circuits de traitement des REP dans les conditions normales d'exploitation mais aussi dans certaines situations d'exploitations perturbées.

4.2.1.1 *Stabilité chimique des REI*

La dégradation de type chimique est principalement due à l'injection du peroxyde d'hydrogène. Elle se traduit par une déréticulation du polymère et un relâchement de polystyrène sulfonate (PSS) soluble dans l'eau [ROS, 1989] [FIS, 1986] [SEI, 2003].

Cette réaction de dégradation est :

- accélérée avec la température ; des taux de dégradation similaires sont obtenus au bout de 20 heures à 25°C, et en moins de 2 heures à 45°C. Il est important de noter que les REI fonctionnent en permanence à une température comprise entre 25 et 40°C [FIS, 1986]. La présence de PSS pourrait donc être observée ;
- catalysée par la présence de métaux de transition en solution tels que le fer ou le manganèse. Ces éléments sont relâchés en conditions oxydantes (présence de peroxyde d'hydrogène).

Du peroxyde d'hydrogène se forme aussi dans les circuits des REP lors de la radiolyse de l'eau [MEG, 2006]. D'autres études confortent les observations constatées sur les REP, en indiquant la présence de PSS mais aussi de carbone organique. La présence de peroxyde d'hydrogène, provenant de la radiolyse de l'eau peut également entraîner la transformation du PSS en sulfates et carbone organique (acide sulfobenzoïque) [ITO, 2001] [FIS, 1986] [HOF, 1994].

4.2.1.2 *Stabilité thermique des REI*

Les résines échangeuses de cations (groupement sulfonate - SO_3^-) sous forme protonée (H^+) restent stables lorsqu'elles sont chauffées jusqu'à 115°C [KOR, 1989]. Au-delà une perte totale de capacité est observée à des températures entre 150 et 180°C. Le circuit de traitement (TEP) fonctionne en permanence entre 25 et 40°C dans les conditions normales d'exploitation. Les résines échangeuses de cations ne subissent donc pas de dégradation thermique.

Les résines échangeuses d'anions possèdent des groupements triméthyl ammonium ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$). Il existe deux voies de dégradation de ces résines lors de l'augmentation de la température (au-delà de 50°C) (Figure 11).

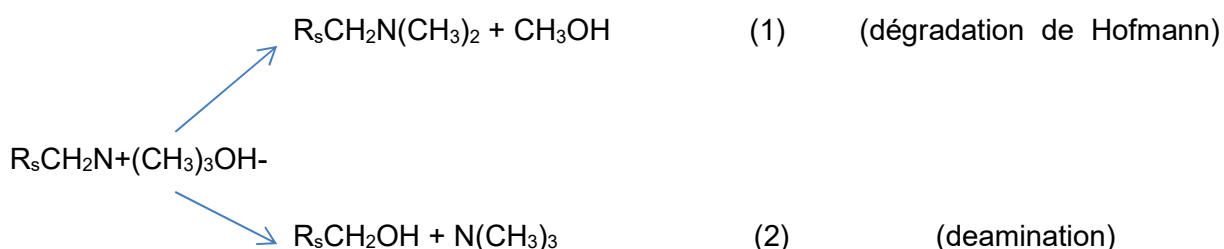


Figure 11 : Principales voies de dégradation thermique de la fonction triméthyl ammonium greffée sur les REI anioniques [MEG, 2006]

La voie de dégradation (1), correspond à une transformation de la fonction triméthyl ammonium portée par la résine en amine tertiaire avec libération de méthanol [MUL, 2000]. La thermodynamique prédit que cette réaction peut se dérouler spontanément, mais reste toutefois limitée du fait de sa cinétique lente à température ambiante. Cette dégradation est observée à partir de 50°C.

Une seconde réaction peut avoir lieu (voie de dégradation 2). Elle consiste en une transformation de la fonction triméthyl ammonium en une fonction basique faible avec libération d'un alcool (R_sCH_2OH) [HEL, 1962]. Cette réaction se déroule à une température supérieure à 80°C [KOR, 1989].

En raison des températures de fonctionnement des circuits REI qui varient entre 25 et 40°C, la voie de dégradation (1) serait thermodynamiquement possible, avec néanmoins une cinétique associée très lente à température ambiante.

4.2.1.3 *Stabilité aux rayonnements ionisants des REI*

Durant les phases d'exploitation, les REI sont exposées à une quantité importante de rayonnement (Tableau 1).

Tableau 1 : Détermination des doses de rayonnement absorbées par des lits de REI en exploitation sur les REP (modélisation à l'aide du code PANTHERE⁶) [MOL, 2004]

Situations d'exploitation considérées	Doses reçues (kGy ⁷)	
	Palier 900 MWe	Palier 1300 MWe
Dose cumulée à la fin de la première campagne combustible*	155	90
Dose cumulée à la fin de la seconde campagne combustible	462	269
Dose cumulée à la fin de la troisième campagne combustible	902	524

*Campagne combustible : fonctionnement en puissance suivi d'une mise en arrêt à froid

Il existe différents processus d'interaction des rayonnements ionisants avec la matière :

- L'ionisation de l'eau avec formation du radical libre OH^\cdot ,
- L'excitation avec formation de radicaux libres H^\cdot et OH^\cdot .

Les principales modifications [KOR, 1989] induites par les radiations sont :

- perte de capacité d'échange, due à la dégradation des groupes fonctionnels,
- formation de nouveaux groupes fonctionnels,
- production de produits de dégradation gazeux.

⁶ Code PANTHERE : code de calcul de radioprotection développé par EDF-SEPTEN permettant de déterminer les débits de dose et les flux de rayonnements gamma pour des installations industrielles complexes

⁷ Gray ($J.kg^{-1}$) : Unité de mesure de l'énergie d'un rayonnement ionisant absorbée par la matière (1 Gy = 100 rad (en anglais : radiation absorbed dose)).

Dans le cas d'une radiolyse directe, la production de sulfate augmente proportionnellement avec la dose reçue, au moins jusqu'à $2 \cdot 10^6$ Gy. Outre le relâchement de sulfate, l'aryl sulfate est lui aussi relâché [ICH, 1973],[MOL, 2004].

A partir de 10^4 Gy, la REI de type cationique subit des modifications de ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Au-delà de 10^7 Gy, les REI sont inutilisables. Par rapport aux doses cumulées données dans le Tableau 1, les résines n'atteignent pas, même après trois campagnes combustibles, une dose cumulée supérieure à 10^7 Gy. Par contre la dose cumulée dès la fin de la première campagne est supérieure à 10^4 Gy ce qui impliquerait l'apparition des modifications citées ci-dessus.

De la même manière que pour les REI de type cationiques, la capacité des REI de type anioniques est réduite de manière appréciable pour des doses de 10^5 à 10^6 Gy ; à partir de 10^7 Gy la résine est inutilisable. A de telles doses, les REI anioniques monofonctionnelles fortes, se transforment en REI anioniques polyfonctionnelles dont le degré de basicité est variable [KOR, 1989].

Des tests d'irradiation ont été effectués sur des résines anioniques utilisées sur le circuit primaire des REP. Les analyses après irradiation démontrent la présence de triméthylamine et de diméthylamine pour une irradiation de 0,1 MGy [LAB, 2009].

4.2.2 Dégradation des molécules organiques

Dans les conditions de fonctionnement d'une centrale nucléaire, certaines molécules organiques peuvent se dégrader et reformer de nouvelles molécules organiques qu'il est nécessaire d'identifier dans le cadre de cette étude.

Des études ont montré la formation d'acide carboxylique suite à la dégradation en température de certaines amines. Parmi elles, la morpholine et l'éthanolamine se dégradent en formant principalement du méthanoate, mais aussi de l'éthanoate, du propanoate et du glycolate [MOE, 2015]. L'éthanolamine peut également être un produit de dégradation de la morpholine [MOE, 2015].

La diméthylamine, molécule susceptible d'être produite par dégradation radiolytique, peut-elle aussi se dégrader en température et former du méthanoate ainsi que du méthanol [LAB, 2009].

4.3 Activité lié à la maintenance des circuits

4.3.1 Lessivage des générateurs de vapeurs

L'encrassement des GV est dû à la corrosion des aciers constitutifs. En milieu réducteur, des oxydes de métaux se forment et se déposent dans les zones confinées des générateurs de vapeur (encrassement). Cela entraîne une modification du comportement thermohydraulique du circuit secondaire qui en cas de diverses situations incidentelles ou accidentelles pourrait s'avérer dangereux. Il est donc nécessaire de réaliser une étape de nettoyage pour éliminer cet encrassement. Un tel nettoyage repose essentiellement sur un nettoyage chimique par complexation des oxydes métalliques. L'EDTA est utilisé du fait de son fort pouvoir chélatant (ligand hexadentate) par lequel il forme des complexes métalliques très stables. L'EDA (éthylènediamine) est également utilisé pour le lessivage. Combiné avec l'utilisation d'agents oxydants (pour solubiliser les métaux), l'EDTA ou l'EDA permettent une dessequestration partielle en fonctionnement [HAR, 2015]. Ces lessivages sont envoyés vers le système de

traitement des effluents usés lorsque l'activité est trop importante pour être renvoyés vers le condenseur.

4.3.2 Lavage du linge contaminé (laverie)

Le lavage du linge utilisé par le personnel intervenant en zone contrôlée fait appel à des lessives commerciales. Les fabricants de lessive sont tenus, par le cahier des charges, de fournir des lessives biodégradables, exemptes de phosphates et de produits chélatants tels que l'EDTA (acide Ethylène-Diamine-TétraAcétique) et le NTA (acide NitriiloTriAcétique).

Ces effluents ainsi traités sont ensuite aiguillés vers les réservoirs KER de contrôle avant rejet.

4.3.3 Décontamination de la piscine du bâtiment réacteurs

Cette piscine communique avec le circuit primaire (par le couvercle de la cuve). Il peut y avoir transfert de produit activé et/ou de molécules organiques vers le circuit primaire et donc par la suite vers le réservoir KER.

A chaque arrêt de tranche, la piscine est décontaminée, de l'eau borée est ajoutée en début de maintenance. Ceci contribue à la protection biologique des travailleurs présents et permet de prévenir toute possibilité de redémarrage intempestif de la réaction nucléaire dans la cuve lorsque le combustible y est rechargé. Pour la décontamination radiologique, des agents moussants sont appliqués. Ces opérations de décontamination génèrent des effluents envoyés sur le système TEU chimiques et sont traités par évaporation. Les condensats sont aiguillés par la suite vers le système KER.

Pour le lavage du linge et la décontamination, les composés utilisés sont soumis à confidentialité par le fournisseur. Cependant il est important de les citer car il pourraient par la suite intervenir dans l'identification de composé inconnu.

4.4 Molécules organiques identifiées dans les circuits

L'inventaire des molécules organiques susceptibles d'être présentes dans les effluents liquides est présenté Tableau 2.

Tableau 2 : Inventaire des substances susceptibles d'être présentes dans les effluents liquides de centrales

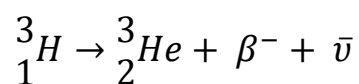
Eléments	Provenance	Destination
Ethanolamine (C₂H₇NO)	Circuit secondaire	SEK
EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈) EDA (C₂H₈N₂)	Lessivage des GV	KER
Hydrazine (N₂H₂)	Circuit primaire/secondaire	KER et/ou SEK
Morpholine(C₄H₉NO)	Circuit secondaire	SEK
Diméthylamine (C₂H₇N)	Dégradation radiolytique	KER et/ou SEK
Ethanoate (C₂H₃O₂⁻)	Désséquestration GV	KER
Méthanoate (CHO₂⁻)	Désséquestration GV	KER
Glycolate (C₂H₃O₃⁻)	Désséquestration GV	KER
Propanoate (C₃H₅O₂⁻)	Dégradation de la morpholine	SEK
Méthanol (CH₄O)	Dégradation thermique REI	KER et/ou SEK
Triméthylamine (C₃H₉N)	Dégradation thermique REI	KER et/ou SEK
Polystyrène sulfonate (C₈H₇SO₃⁻)_n	Dégradation chimique REI	KER et/ou SEK
Aryl-sulfate (Aryl-SO₄⁻)	Dégradation REI (rayonnement)	KER et/ou SEK
Acide sulfobenzoïque (C₇H₆O₅S)	Dégradation REI (radiolyse)	KER et/ou SEK

La quasi-totalité de ces molécules contiennent du carbone et de l'hydrogène. Ces molécules transitant par les effluents KER, sont donc susceptibles d'être radiomarquées du fait de la présence avérée de tritium et de carbone 14 dans les effluents.

5 Le tritium

5.1 Caractéristiques physico-chimiques

Le tritium (T ou ³H) est l'isotope radioactif de masse 3 de l'hydrogène. C'est un radioisotope à vie courte (période radioactive égale à 12,3 ans ([LNHB, 2014]), émetteur bêta (électron) pur de faible énergie (E_{moy} = 5,68 keV) qui se désintègre en hélium suivant l'équation suivante [BEL, 1996].



Les caractéristiques physiques sont résumées Tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques physiques du tritium [BEL, 1996] [LNHB, 2014]

Période radioactive	12,312 ± 0,025 ans
Activité massique	(3,59 ± 0,64).10 ¹⁴ Bq.g ⁻¹
Descendant	³ He
Emissions principales par désintégration (probabilité d'émission en %)	β ⁻ E _{max} = 18,56 (100%) E _{moyenne} = 5,68 keV

Le parcours maximum de l'électron émis est de 5 mm dans l'air et de 6 μm dans l'eau et les tissus biologiques [HIL, 1993]. La concentration moyenne en tritium dans la nature est estimée à un atome de tritium pour 10¹⁸ atomes d'hydrogène.

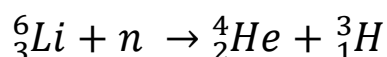
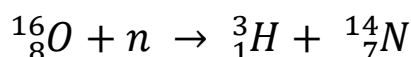
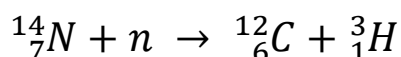
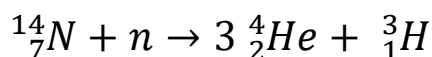
Pour certains phénomènes physiques tels que la diffusion, une différence de comportement est observée entre les différents isotopes de l'hydrogène. Cela est expliqué par leur importante différence de masse (facteur 3). Des phénomènes de discrimination isotopique sont ainsi observés lors des changements de phase de l'eau et entraînent un faible enrichissement en tritium dans la phase la plus condensée [MAC, 1979]. Exception faite des cinétiques de réaction qui peuvent être impactées par la différence de masse, les propriétés chimiques sont similaires. Les réactions impliquant le tritium sont plus lentes que celle impliquant les autres isotopes de l'hydrogène [BEL, 1996]. En conditions naturelles, cette faible discrimination isotopique n'entraîne pas d'enrichissement isotopique du tritium qui puisse être significatif [BEL, 1996].

5.2 Origines du tritium dans l'environnement

Le tritium peut être produit de deux manières différentes :

- Origines naturelles,
- Origines liées à l'activité de l'homme

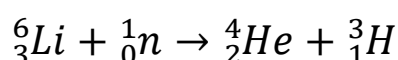
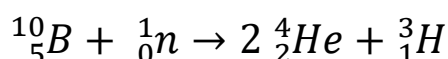
Dans le cas des origines naturelles, le tritium est produit suite aux bombardements de l'azote et de l'oxygène par les neutrons issus du rayonnement cosmique et sous l'action des neutrons issus de la fission spontanée d'uranium naturelle sur les traces de lithium présentes dans la croûte terrestre. Les équations suivantes décrivent les principales réactions conduisant à la formation de tritium.



Les rejets liés à l'activité de l'homme sont divisés en deux sous-parties :

- Essais nucléaires atmosphériques,
- Installations nucléaires : réacteurs de puissance ; retraitement du combustible, réacteurs dédiés à la production de tritium ; utilisation de molécules marquées pour les applications médicales et/ou la recherche.

Concernant le tritium issu du fonctionnement des réacteurs nucléaires, la quantité rejetée dépend du type de réacteur nucléaire et de la quantité d'énergie produite. Le tritium est produit dans le circuit primaire par activation neutronique d'éléments légers tels que le bore-10 (plus de 85% de la production de tritium) et le lithium-6 selon les réactions décrites ci-dessous.



Il existe d'autres installations qui rejettent du tritium, tels que les centres de recherche civils et militaires et les entreposages de déchets tritiés.

Le tritium est également issu des phénomènes de fission et se retrouve confiné dans le combustible. La majorité de ce tritium est relâché lors du procédé de retraitement et se retrouve en partie dans les rejets des installations.

Le Tableau 4 dresse le bilan de la quantité annuelle de rejet de tritium établi pour l'année 2008 [ASN, 2010].

Tableau 4 : Inventaire 2008 du tritium et ses rejets en France

		Inventaire global (kg)	Production (/an)	
			masse (g)	Activité (TBq)
Origine naturelle		3,5	200	72000
		Inventaire global (kg)	Quantité rejetée	
			masse (g)	Activité (TBq)
Essais nucléaires	De 1960 → 1973	35	-	-
Centrales nucléaires (/an et /réacteur)	Rejets liquides	-	2,8	1010
	Rejets gazeux	-	0,06	21,5
Retraitement du combustible	Rejets liquides	-	22,8	8200
	Rejets gazeux	-	0,13	47
Recherches médicales (/an)	Rejets gazeux			2

Remarque : Pour les essais nucléaires le résultat prend en compte la décroissance radioactive.

Compte tenu des conditions locales de dispersion et du mode de vie, les CNPE et les sites de retraitement du combustible ont fait le choix de privilégier le rejet du tritium sous forme liquide.

En effet, le rejet d'un TBq de tritium sous forme gazeuse conduit à un impact dosimétrique sur les groupes de références 1000 fois plus élevé que le rejet d'un TBq de tritium sous forme liquide [ASN, 2010].

5.3 Spéciation du tritium dans l'environnement

5.3.1 Eau tritiée

Le tritium est rejeté majoritairement sous forme d'eau tritiée HTO dans les eaux de surface. C'est la forme la plus abondante dans les espèces vivantes et dans le milieu naturel [ASN, 2010].

5.3.2 Tritium gazeux (HTO vapeur, hydrogène tritiée et CH₃T)

Le tritium est rejeté à l'état gazeux majoritairement sous forme de vapeur d'eau tritiée, mais est également retrouvé sous forme d'hydrogène tritié ainsi que de méthane tritié (CH₃T) [BEL, 1996]. Sous l'effet de processus d'oxydation, l'hydrogène tritié se transforme en eau et rejoint ainsi le cycle de l'eau.

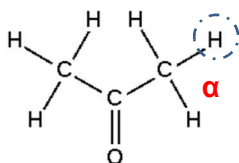
5.3.3 Tritium organiquement lié (TOL)

Le tritium organiquement lié (TOL) correspond au tritium incorporé dans la matière organique. Il est formé dans les organismes vivants à partir de l'eau tritiée et est issu des processus naturels ou biologiques tels que la photosynthèse [KIM, 2013].

Le tritium organiquement lié est composé de deux sous fractions dont la définition dépend du point de vue considéré (analytique, dosimétrique...).

Les différences de forces de liaison avec la matière organique peuvent conduire à distinguer ces deux sous parties, celui qui est échangeable et celui non-échangeable.

La première fraction, dite échangeable, est relative au tritium substitué à un atome d'hydrogène et est impliqué dans des liaisons polarisées où la différence d'électronégativité entre les éléments chimiques permet une cassure plus facile. Il est lié, soit à un hétéroatome (O, N ou S), soit à un halogène, ou encore est situé sur le carbone en position α d'une cétone ou d'un aldéhyde énolesable. [DIA, 1993]



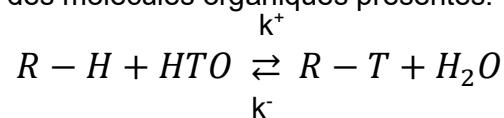
La deuxième fraction, dite non échangeable, correspond au tritium substitué à des atomes d'hydrogène impliqués dans des liaisons covalentes de type (-C-H). Le tritium ne peut être éliminé qu'après décomposition du composé organique auquel il est incorporé. Cependant un échange isotopique peut se produire avec l'hydrogène, mais les cinétiques de réaction doivent être lentes du fait de la forte liaison C-H. Par conséquent, le temps de résidence du tritium lié à un atome de carbone est plus important que celui du tritium lié à un hétéroatome. Il est intégré aux organismes vivants et est représentatif de la concentration en tritium présente dans l'environnement pendant cette période [POI, 2004].

Le tritium organiquement lié non échangeable peut également être enfoui dans les « replis » des polymères de grande taille, comme l'ADN [BAU, 2001] [BAU, 2000] [BAU, 2004]. Il devient ainsi plus difficilement « accessible » pour permettre des réactions d'échanges.

Dans ce travail, et comme tenu des questions posées, la notion d'échangeabilité ne sera pas étudiée/considérée.

5.4 Mécanismes de marquage de la matière organique par le tritium dans les CNPE

Dans les effluents des CNPE le tritium est présent majoritairement sous forme d'eau tritiée. Cependant la présence de molécules organiques peut conduire au marquage avec le tritium. Le mécanisme d'incorporation principal (dans les REP) du tritium dans la matière organique est l'échange isotopique [ENG, 1969]. Cet échange est réalisé entre le tritium de l'eau tritiée et les atomes d'hydrogène des molécules organiques présentes.



Où $K = k^+/k^-$

La constante de formation, ainsi que les constantes de vitesse de la molécule tritiée vont dépendre du type de liaison (électrostatique ou covalente).

Des recombinaisons radicalaires peuvent être envisagées, mais les vitesses de réactions sont plus lentes et donc statistiquement peu probable [ENG, 1969].

Des recherches sont en cours depuis plusieurs années pour modéliser et quantifier la réactivité chimique de groupes fonctionnels par rapport à l'incorporation d'un atome de tritium contre un atome d'hydrogène, en particulier à l'Université de Niigata au Japon [IMA, 1999]. Ces travaux restent encore au stade de recherche fondamentale et leur application aux échantillons réels n'est pas encore d'actualité.

5.5 Impact du tritium chez l'homme

Lors d'une irradiation, la dose reçue par l'organisme dépend de la nature et de l'énergie des rayonnements. L'exposition à ces derniers peut entraîner des modifications au sein de l'organisme à l'échelle de l'atome et des molécules, pouvant mener à des modifications de l'ADN, à des cancers, voire à une mortalité cellulaire [BEL, 1996].

Le comportement du tritium incorporé dans l'organisme dépend de sa forme chimique. Ainsi la biocinétique des molécules marquées dépend de la structure et de la position du tritium dans la molécule. Elle va donc essentiellement dépendre de la spéciation du tritium, à savoir si le tritium est lié à une molécule organique ou non, et s'il est facilement échangeable ou non. La cinétique d'élimination des molécules organiques tritiées par l'homme sera plus lente que pour la forme d'eau tritiée.

Dans le cas du tritium rejeté par les CNPE, la dose reçue provient majoritairement de l'eau tritiée qui est la forme majoritairement incorporée par l'organisme (~97-99%). L'eau tritiée est retenue dans l'organisme avec une période biologique de 10 jours [BEL, 1996], temps correspondant au renouvellement de l'eau libre corporelle. L'hydrogène tritié (HT) peut être

absorbé par voie transcutanée ou être ingéré par l'intermédiaire de composés organiques tritiés. La forme majoritaire résultant des mécanismes d'oxydation reste l'eau tritiée.

Une faible partie de l'eau tritiée ingérée est métabolisée sous forme organique. La dose correspondant à cette forme organique a été évaluée à 10% de la dose due au tritium dans l'eau corporelle [TRI, 1997]. Le tritium organique localisé dans des cellules spécifiques entraîne une dose non homogène en fonction de l'organe ciblé.

Les formes organiques du tritium sont retenues dans l'organisme avec des périodes biologiques variant de 40 à environ 450 jours. En effet, les composés tritiés peuvent suivre le temps de renouvellement du carbone dans l'organisme, estimé à 40 jours, ou être incorporés dans des composés de type collagène, lipides voire dans le cerveau et demeurer plus longtemps dans l'organisme [HIL, 1993].

La dose incorporée sous forme organique est, pour une même activité incorporée, deux fois supérieure à la dose due au tritium sous forme d'eau tritiée [IRSN, 2007]. La CIPR (Commission Internationale de Protection Radiologique) a publié les coefficients de dose (DPUI : Dose Par Unité d'Incorporation) pour l'adulte de référence, respectivement pour la forme HTO et tritium organique (Tableau 5).

Tableau 5 : DPUI chez l'adulte en fonction de la forme physico-chimique et du mode d'incorporation [ASN, 2010]

Composé/mode d'incorporation	DPUI adulte (Sv ⁸ .Bq ⁻¹)
HT/inhalation	1,8.10 ⁻¹⁵
HTO/inhalation	1,8.10 ⁻¹¹
HTO/ingestion	1,8.10 ⁻¹¹
Tritium organique/inhalation	4,1.10 ⁻¹¹
Tritium organique/ingestion	4,2.10 ⁻¹¹

Le tritium dans les effluents est principalement retrouvé sous forme d'eau tritiée. La présence de molécules organiques au sein de ces effluents peut conduire à la formation de molécules organiques tritiées. Cependant au vu des molécules susceptibles d'être retrouvées dans les effluents, il paraît peu probable, que ces molécules tritiées soient directement biodisponibles et assimilables par les organismes dans la nature, ou ingérées par des poissons.

6 Le carbone 14

6.1 Caractéristiques physico-chimiques

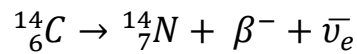
Le carbone 14, noté ¹⁴C, est un isotope radioactif du carbone présent en infime quantité dans l'atmosphère (1ppt)⁹ [LEG, 2009]. C'est un radio-isotope à vie longue (période radioactive

⁸ Sievert (m².s⁻²) : unité utilisée pour mesurer l'absorption du rayonnement par le corps humain et les effets qui y sont associés

⁹ ppt : 1 pour 10¹²

égale à 5730 ans [LNHB, 2014]), émetteur bêta (électron) pur de faible énergie ($E_{\text{moy}} = 49,4$ keV) qui se désintègre en azote 14 suivant l'équation suivante :

← Antineutrino



Les caractéristiques du carbone 14 sont résumées dans le Tableau 6:

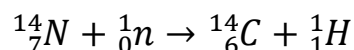
Tableau 6 : Caractéristiques physiques du carbone 14 [AND, 2008] [LNHB, 2014]

Période radioactive	5730 ans
Activité massique	$1,66 \cdot 10^{11}$ Bq.g ⁻¹
Descendant	¹⁴ N
Emissions principales par désintégration (probabilité d'émission en %)	β^- $E_{\text{max}} = 156,5$ keV (100%) $E_{\text{moyenne}} = 49,4$ keV

Le parcours maximum de l'électron émis est de 200µm dans l'air et de 33 µm dans l'eau et les tissus biologiques [IRSN, 2012]. La concentration moyenne en carbone 14 dans la nature est estimée à 232 Bq ¹⁴C.kg⁻¹ de C [ROU, 2007].

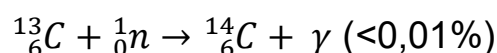
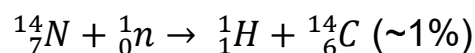
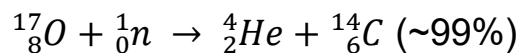
6.2 Origines du carbone 14 dans l'environnement

Comme pour le tritium, le carbone 14 peut être d'origine naturelle ou anthropique. Le ¹⁴C naturel résulte de l'action des neutrons cosmiques sur les atomes d'azote dans la stratosphère et dans la couche supérieure de la troposphère :



Le taux de production annuel est d'environ $1,40 \cdot 10^{15}$ Bq et la réserve atmosphérique à l'équilibre est environ de $1,40 \cdot 10^{17}$ Bq [UNSCEAR, 2008].

Dans les CNPE, le carbone 14 retrouvé dans les effluents, est principalement formé (majoritairement avec l'¹⁷O ~99%) au niveau du circuit primaire à partir des réactions suivantes :



Le carbone 14 est également produit au sein du réacteur à partir de l'oxygène de l'UO₂ et d'impuretés d'azote. Cette fraction reste confinée dans le réacteur et est stockée ultérieurement à l'état de déchet solide [ASN, 2010].

Les activités recensées en fonction des domaines d'activité sont données Tableau 7:

Tableau 7 : Inventaire 2008 du carbone 14 et ses rejets en France

		Inventaire global (kg)	Production (/an)	
			Masse (g)	Activité (TBq)
Origine naturelle		840	8400	1400

		Inventaire global (kg)	Quantité rejetée (/ans)	
			Masse (g)	Activité (TBq)
Essais nucléaires	1960 – 1973	2100	-	350 000
Centrales nucléaires (/an et /réacteur)	Rejets liquides	-	0,070	0,013
	Rejets gazeux	-	1,0	0,17
Retraitement du combustible	Rejets liquides	-	36,7	6,1
	Rejets gazeux	-	84,3	14

6.3 Spéciation du carbone 14 dans l'environnement

Dans l'environnement, il existe sous deux formes principales :

- A l'état de $^{14}\text{CO}_2$, il se comporte comme le gaz carbonique stable, c'est-à-dire qu'il peut rester sous forme de gaz dans l'air, ou former des carbonates après solubilisation dans l'eau,
- Sous forme de cellulose au cours de la photosynthèse [IRSN, 2012], le $^{14}\text{CO}_2$ est incorporé dans la matière organique.

6.4 Spéciation du carbone 14 dans les effluents des CNPE

La spéciation du carbone 14 dépend du pH, de la pression, de la température, ainsi que de la concentration en oxygène et hydrogène dans le milieu [AND, 2008]. Des études théoriques ont été menées sur les formes chimiques du carbone potentiellement formées à l'équilibre dans les circuits primaires et RCV (circuit de contrôle chimique et volumétrique) [PET, 2010]. Dans les conditions du réacteur en fonctionnement (300°C - potentiel réducteur imposé par le couple $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ - $6,9 < \text{pH} < 7,2$) et dans les conditions des circuits TEP et RCV (25°C - potentiel réducteur imposé par le couple $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ - $5,9 < \text{pH} < 9,8$), la forme prédominante organique est le méthane. Dans les conditions d'arrêt du réacteur (25°C - potentiel oxydant), ce sont par contre les formes carbonate et hydrogénocarbonate qui sont prédominantes.

D'autres pays exploitant des REP (Etats-Unis, Suède), ont étudié les formes organiques présentes au sein du fluide primaire. Les analyses ont été réalisées à différentes périodes de l'année dans le fluide primaire d'un REP (PWR - Etats-Unis) et sont présentées Tableau 8 [EPRI, 1995].

Tableau 8 : Spéciation du carbone 14 dans le fluide primaire d'un REP à différentes périodes sur une centrale aux Etats-Unis [EPRI, 1995]

Date	% carbone 14 inorganique	% carbone 14 organique
29/01/92	14,6	85,4
05/02/92	5,3	94,7
15/04/92	15,3	84,7
11/07/92	42,2	57,8

Au sein du fluide primaire, la majorité du carbone 14 est présente sous forme organique (57,8 à 94,7%). Ces résultats sont en accord avec les études menées par EDF. La mesure a été réalisée après acidification de l'échantillon pour éliminer la totalité du carbone 14 inorganique. Connaissant la quantité de carbone 14 total il est possible, par soustraction, de remonter au carbone 14 sous forme organique.

Une autre étude de l'EPRI a permis d'identifier les différentes molécules organiques marquées au carbone 14 au sein des réacteurs américains [EPRI, 1999]. Les proportions sont indiquées Tableau 9.

Tableau 9 : Molécules organiques marquées au carbone 14 présentes au sein du fluide primaire d'un REP (Etats-Unis) [EPRI, 1999]

Molécules	% carbone 14 organique
Acétaldéhyde	40
Methanol	20
Ethanol/acétone	30
Acide acétique	2 [MAT,1995]

Ces résultats montrent la présence de molécules organiques marquées avec le carbone 14. Bien que le conditionnement des réacteurs américains ne soit pas le même que celui des REP français, il est intéressant de prendre en compte ces molécules comme piste d'investigation en plus des molécules déjà identifiées dans la partie précédente.

Les résines des circuits de traitement retiennent le carbone 14 sous forme organique et inorganique. Une étude basée sur cette rétention a montré que 71,8 à 92,2% du carbone 14 sous forme organique est retenu sur les résines [EPRI, 1995].

Ces informations permettent de montrer que la rétention du carbone 14 sur résine est efficace, et que par conséquent le carbone 14 organique présent au sein du fluide primaire est retrouvé en infime quantité au sein des effluents liquides des REP.

La répartition du carbone 14 dans les effluents a été étudiée sur la centrale de Ringhals (suède) [MAG, 2007]. Sur 79-97% du carbone 14 mesuré dans les circuits de traitement, 70-86% sont relâchés sous forme gazeuse, 9-10% sous forme de déchets solide et seulement 0,3% sous forme liquide.

Les études ont montré que le carbone 14 principalement présent sous forme organique dans le fluide primaire est majoritairement :

- rejeté sous forme d'effluent gazeux (75%),
- retenu sur les résines des circuits de traitement (71,8 à 92,2%).

Cette répartition est en accord avec les estimations d'EDF sur la base de retour d'expérience [DIN, 2004] :

- 75 % du ^{14}C produit est rejeté sous forme d'effluents gazeux (CO_2 et C_xH_y),
- 4 % du ^{14}C produit est rejeté sous forme d'effluents liquides,
- 21 % du ^{14}C produit est conditionné sous forme de déchets solides.

Cependant, une faible fraction de ces molécules organiques n'est pas retenue par les résines et est donc susceptible d'être retrouvée au sein des effluents liquides radioactifs (KER).

6.5 Mécanismes de marquage de la matière organique par le carbone 14 dans les CNPE

Le marquage des molécules organiques peut résulter de trois différentes voies.

La première est l'échange isotopique entre le carbone stable et le carbone 14. A contrario de la liaison hydrogène, la liaison covalente entre un carbone et un hétéroatome est beaucoup plus stable. De ce fait, la cinétique d'échange entre les deux isotopes du carbone est très lente. Il est donc peu probable d'observer cette échange isotopique.

La seconde voie de marquage correspond à une cassure et une recombinaison d'une molécule organique où le carbone 14 vient en lieu et place du carbone de la liaison qui a subi une cassure. Cette voie peut expliquer la présence de petites molécules organiques tels que les acides carboxyliques marqués au carbone 14. Les molécules organiques utilisées pour le conditionnement ne peuvent cependant pas être marquées par cette voie.

La troisième voie de marquage est l'activation directe du carbone 13, azote 14 ou oxygène 18 présent dans la molécule.

6.6 Impact du carbone 14 chez l'homme

Dans le milieu naturel, le carbone 14 est présent dans tous les êtres vivants avec la même activité que celle du milieu dans lequel ils vivent. Cette activité a connu de nombreuses fluctuations depuis le début de l'ère industrielle. Ces fluctuations sont liées à :

- L'utilisation des énergies fossiles. En effet, celles-ci sont dépourvus de $^{14}\text{CO}_2$, leur utilisation, en constante augmentation, conduit à une diminution de l'activité spécifique du ^{14}C ,
- Les essais nucléaires qui ont conduit à l'augmentation de l'activité spécifique du ^{14}C .

L'activité dans l'atmosphère a ainsi augmenté de 226 Bq de $^{14}\text{C}/\text{kg}$ de carbone au milieu du XIX^{ème} siècle à un maximum de 400 Bq de $^{14}\text{C}/\text{kg}$ de carbone au cours des années soixante suite aux essais nucléaires atmosphériques. Le niveau actuel d'environ 240 Bq de $^{14}\text{C}/\text{kg}$ de carbone continu à décroître (décroissance radioactive) [MCC, 1988].

L'énergie émise lors de la désintégration du carbone 14 peut provoquer des cassures de molécules, et en particulier de l'ADN. L'émission β^- du carbone est plus énergétique (156,5 keV) que celle du tritium (18,6 keV). Sa portée dans un milieu tissulaire a été estimée à 33 μm . Des études ont montré que les phénomènes de cassure au niveau de l'ADN étaient des phénomènes rares [LED, 2009].

La moyenne mondiale de la dose efficace reçue par an et par individu résultant de la dispersion atmosphérique du carbone 14 des essais aériens a décliné de 7,7 μSv en 1963 à 1,7 μSv en 2000 [UNSCEAR, 2000]. Les doses correspondant aux rejets industriels atmosphériques sont estimées entre 0,1 et 0,2 $\mu\text{Sv}/\text{an}$ à comparer à une valeur d'exposition naturelle d'environ 2,5 mSv/an .

Les études pour estimer la dose reçue tiennent compte des différentes formes (organique et inorganique) de ^{14}C rejetées par les centrales. Seul le carbone 14 sous forme inorganique (CO_2) est incorporé dans la matière vivante via la photosynthèse. Mais les deux formes interviennent dans l'exposition de l'homme par inhalation et ingestion. La forme CO_2 a un facteur de dose deux fois plus élevé que les formes organiques ($6,2 \cdot 10^{-12}$ Sv/Bq pour le gaz carbonique contre $2,9 \cdot 10^{-12}$ Sv/Bq pour les formes organiques) [EPRI, 1995].

Dans les rejets radioactifs liquides, en l'absence de données quantitatives sur les différentes formes du ^{14}C , il est considéré que la totalité peut être incorporée sous forme inorganique par photosynthèse dans le phytoplancton.

Chez l'homme, le carbone 14 sous forme de carbone organique a le même comportement biologique que le carbone stable qui est renouvelé selon une période biologique variant de 8 à 40 jours chez l'adulte [ICRP, 1993] [IRSN, 2009].

7 Problématique de l'étude et démarche expérimentale

Les conclusions du livre blanc tritium ont conduit les exploitants à mener des études complémentaires sur la spéciation du tritium dans les rejets, en particulier sur l'existence possible de précurseurs¹⁰ organiques.

Pour EDF, l'étude menée est étendue à la spéciation du carbone 14 dans les rejets.

Comme évoqué dans les parties précédentes, la détermination des formes du tritium et du carbone 14 est nécessaire pour évaluer finement l'impact des rejets sur l'homme et l'environnement.

L'approche utilisée pour étudier la spéciation de ces deux radionucléides est divisée en deux étapes clés qui sont :

¹⁰ Précurseur : composé chimique participant à une réaction conduisant à la production d'un ou plusieurs composés

- l'analyse (identification et quantification) des molécules organiques,
- la mesure de la part marquée en tritium et carbone 14.

7.1 Analyse de la matière organique

L'étude bibliographique menée précédemment a montré que la composition d'un effluent peut être complexe. En effet, de nombreuses molécules d'intérêt ont été identifiées. (Tableau 2). Compte tenu du large panel de molécules susceptibles d'être présentes dans les effluents, l'étude s'est focalisée sur un nombre réduit de composés et a privilégié les produits de conditionnement et leur produit de dégradation (Figure 12).

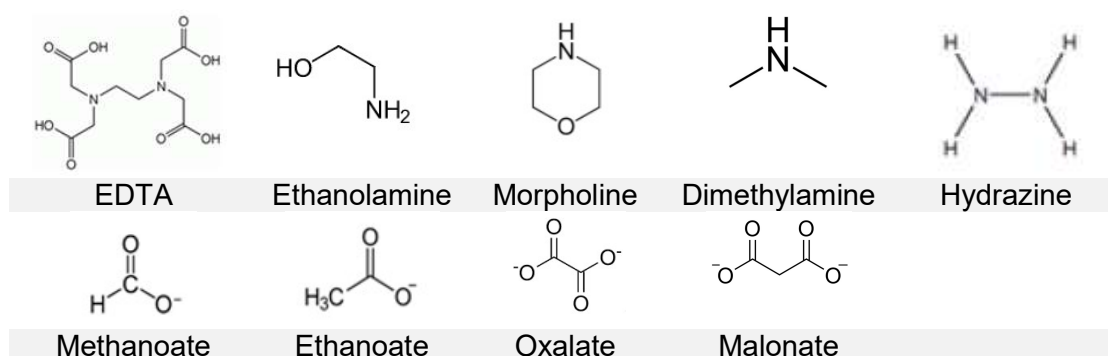


Figure 12 : Molécules organiques susceptibles d'être retrouvées dans les effluents liquides

La morpholine et l'éthanolamine ont la même fonction de conditionnement au sein du circuit secondaire (obtenir un pH alcalin de moindre corrosion). Le conditionnement du circuit secondaire de la centrale de Chinon est réalisée avec de la morpholine. Par conséquent, l'éthanolamine est exclue de l'étude, les effluents étudiés provenant de Chinon.

Dans les effluents liquides, l'ensemble des molécules organiques ciblées se trouve sous forme ionisée. La valeur de pH de l'effluent prélevé sur le site de Chinon est de 6,7 (valeur expérimentale). Elle est inférieure aux pKa pour les amines ; elles sont alors protonées. Pour les acides, le pH est supérieur aux pKa ; les espèces sont sous formes d'anions (Tableau 10).

Tableau 10 : pKa des molécules organiques présentes au sein des effluents liquides [SER, 1979]

Molécules organiques	pKa
Dimethylamine	10,7
EDTA	0 -- 1,5 -- 2,0 -- 2,7 -- 6,2 -- 10,2
Hydrazine	8,0
Morpholine	8,3
Ethanoate	4,8
Malonate	2,8 -- 5,7
Methanoate	3,7
Oxalate	1,2 – 4,3

Sur la base de ces informations, une analyse par chromatographie ionique couplée à une analyse par détection conductimétrique a été retenue pour l'identification et la quantification

des molécules organiques citées précédemment. L'identification est réalisée par comparaison des temps de rétention avec des solutions étalons. Cette technique a l'avantage d'être rapide et de permettre une analyse globale de l'échantillon en utilisant une combinaison de résines anionique et cationique. Elle présente cependant deux inconvénients :

- L'identification est indirecte ; un temps de rétention peut en théorie correspondre à plusieurs composés. Cette analyse est orientée suite à l'étude bibliographique et est donc facilitée puisque les molécules attendues sont connues. Toutefois la présence de plusieurs ions inorganiques dans les effluents ainsi que de composés organiques « inconnus » issus de réactions de dégradation peut biaiser l'identification. Trois approches, pour valider l'identification indirecte, ont été mises en œuvre :
 - une analyse directe par spectrométrie de masse (ESI-MS pour les molécules organiques et ICP-MS pour les ions inorganiques),
 - une modification des conditions d'élution pour vérifier qu'il n'y avait pas plusieurs composé avec un même temps de rétention,
 - une dérivation avec un groupement chromophore pour permettre l'identification du composé via son spectre d'absorption UV-visible.
- Les conditions d'analyse (débit et éluant) utilisées sont en général spécifiques à une famille d'ions (acide carboxyliques, amines...). Il faut donc envisager des changements de conditions suivant les molécules à analyser, voire envisager une autre méthode de séparation. Dans notre cas, la chromatographie de partage en phase inverse a été retenue en complément des analyses en chromatographie ionique.

Enfin la mesure du carbone total permettra de s'assurer de la cohérence du bilan carbone.

La stratégie d'analyse est schématiquement présentée dans la conclusion de cette partie.

7.2 Analyse de la fraction de matière organique marquée

La quantification de la matière organique marquée en tritium et/ou carbone 14 est un réel challenge compte tenu de la composition radiologique des effluents analysés dans cette étude (Tableau 11). Ces effluents ont été prélevés dans les baches KER du CNPE de Chinon en février et mars 2015.

Une étape de séparation est nécessaire pour (i) séparer la fraction HTO de la fraction MOT (molécules organiques tritiées) potentielles et (ii) limiter l'activité en tritium par rapport à celle en carbone 14 pour permettre une quantification de ce dernier par scintillation liquide. En effet, les énergies de désintégration de ces deux radionucléides sont voisines, il faut donc procéder par déconvolution. Cependant l'activité en tritium 1000 fois supérieure rend la déconvolution impossible. La quantification simultanée de ces deux éléments ne peut donc être réalisée avec ces activités importantes.

Tableau 11 : Composition des échantillons KER du CNPE de Chinon prélevé en février et mars 2015

	Chinon Février 2015	Chinon Mars 2015
	Activité volumique (Bq/L)	
Alpha global	$< 7,7 \times 10^{-1}$	$< 6,6 \times 10^{-1}$
Bêta global	720 ± 76	720 ± 75
Gamma global	36	33
Tritium	$(4,4 \pm 0,17) \cdot 10^6$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^6$
Carbone 14	1500 ± 490	2090 ± 480

7.2.1 Séparation de l'eau tritiée vis-à-vis des molécules organiques

Les deux techniques testées pour l'étape de séparation sont la lyophilisation et la distillation sous pression réduite.

Il s'agit donc de pouvoir éliminer le maximum d'eau tout en limitant la perte de matière organique. Cette séparation va permettre également une concentration en molécules organiques qui pourra être mise à profit pour l'analyse des molécules organiques non observées/détectées dans l'échantillon n'ayant pas subi de traitement (« échantillon brut »).

Pour le tritium, deux contraintes fortes ont été identifiées :

- une fraction organique marquée potentiellement attendue très faible (1-3 %) [ASN, 2010],
- une séparation délicate de l'eau (= « fraction inorganique ») et de la matière organique soluble.

7.2.2 Analyse du tritium et du carbone 14

La mesure des activités en tritium et carbone 14 sous leurs différentes formes (organiques ou inorganiques) est réalisée par scintillation liquide.

Afin de quantifier le tritium sous ses formes inorganique (HTO), cette fraction doit être séparée des MOT. Cette séparation est effectuée soit par évaporation soit par chromatographie ionique (volume mort¹¹).

Pour le carbone 14, une stratégie similaire a été suivie. Une première phase consiste à éliminer, en plus de l'eau, la majorité du carbone sous forme inorganique. La fraction résiduelle de carbone inorganique peut être éliminée par acidification. On peut ainsi déterminer par un bilan d'activité les fractions de carbone 14 sous formes inorganique et organique.

7.2.3 Analyse des molécules organiques marquées

Concernant l'analyse de la fraction MOT (molécules organiques tritiées), celle-ci a été effectuée après séparation par chromatographie et collection des différentes fractions de

¹¹ Volume mort : volume élué caractérisant la porosité du système

molécules. Cette analyse est également réalisée pour l'analyse des molécules marquées au carbone 14.

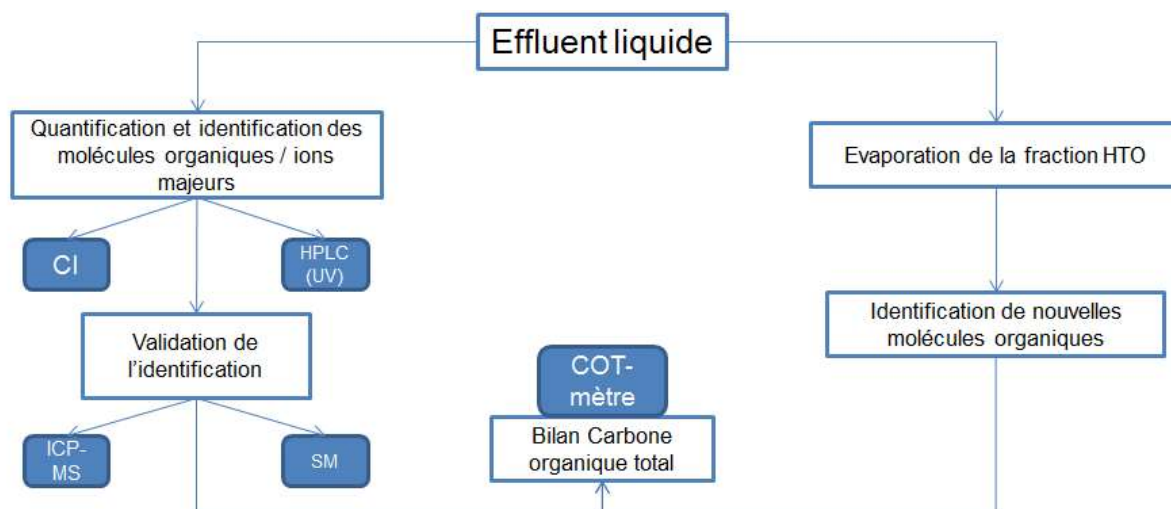
Conclusion

L'objectif de ce travail est d'identifier et de quantifier les molécules organiques potentiellement marquées au tritium et au carbone 14 dans les effluents de type KER des CNPE. L'étude bibliographique a permis :

- de décrire le cheminement des fluides au sein d'une installation nucléaire de type REP,
- de mettre en évidence l'importance de la spéciation du tritium et du carbone 14 dans les effluents,
- d'identifier les différentes molécules susceptibles d'être marquées avec du tritium et/ou du carbone 14,
- de cibler les molécules d'intérêt pour l'étude,
- de définir les techniques analytiques adaptées pour l'identification et la quantification de ces molécules d'intérêt.

Cette étude a permis de construire la démarche expérimentale qui est décrite dans les Figure 13 et Figure 14:

- Analyse de la matière organique



CI : Chromatographie ionique

SM : Spectrométrie de masse (ESI-MS)

HPLC (UV) : Chromatographie de partage en phase inverse couplée à un détecteur spectrophotométrie (UV-Vis)

COT : Carbone organique total

Figure 13 : Démarche expérimentale pour l'identification et la quantification des molécules organiques

- Analyse des molécules organiques marquées

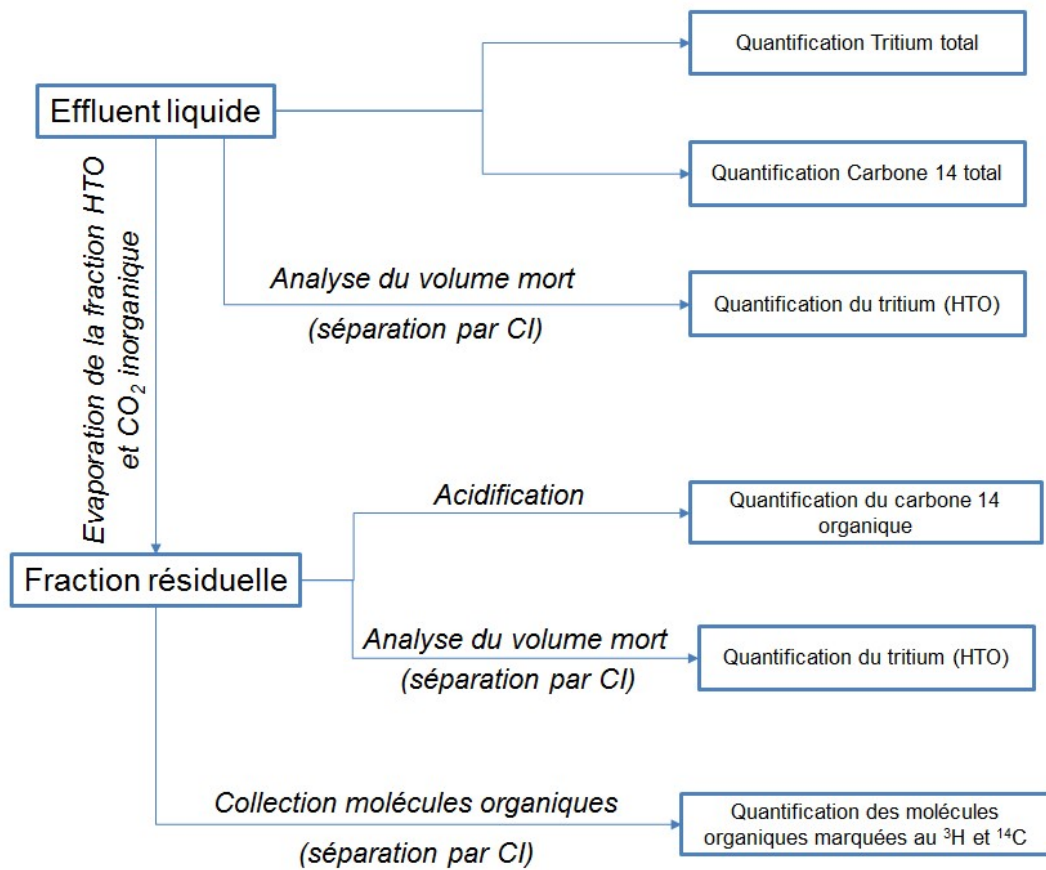


Figure 14 : Démarche expérimentale pour la séparation et l'identification des fractions de carbone 14 et tritium

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Introduction	47
1 Prélèvement et conservation des échantillons	47
1.1 Prélèvements et analyses radiochimiques [LEM, 2010].....	47
1.2 Conservation des échantillons [NF EN ISO 5667-3]	47
2 Techniques utilisées pour l'identification et la quantification des molécules organiques.....	49
2.1 La chromatographie d'échange d'ions	49
2.1.1 Principe	49
2.1.2 Conditions d'analyses	50
2.2 La chromatographie de partage en phase inverse.....	52
2.2.1 Principe	52
2.2.2 Conditions d'analyses	52
2.3 Mesure du Carbone organique total – COT-mètre.....	54
2.3.1 Principe et instrumentation.....	54
2.4 La spectrométrie de masse (ESI-orbitrap)	55
2.4.1 Principe et instrumentation.....	55
2.4.2 Conditions d'analyse	56
3 Techniques utilisées pour la préconcentration.....	56
3.1 La lyophilisation.....	57
3.2 Distillation sous pression réduite	57
3.3 Etape de pré-concentration : étude comparative et optimisation des conditions	59
3.3.1 Etude comparative pour l'étape de préconcentration.....	59
3.3.2 Optimisation des conditions de la distillation sous pression réduite	60
3.3.3 Conclusion	63
4 Quantification du tritium et carbone 14 par scintillation liquide.....	64
4.1 Analyse par scintillation liquide.....	64
4.1.1 Principe et instrumentation.....	64
4.1.2 Choix des canaux de mesure	65
4.2 Analyse du carbone 14 par oxidizer	67
4.2.1 Principe et instrumentation.....	67
4.2.2 Conditions d'analyses	67
4.3 Analyse du carbone 14 et du tritium	67
4.3.1 Conditions d'analyses	67
4.4 Analyse des molécules organiques tritiées.....	68
4.4.1 Conditions d'analyses	68

Conclusion.....68

Introduction

Les techniques analytiques choisies pour répondre aux problématiques de l'étude sont présentées dans ce chapitre. La chromatographie ionique (CI) et la chromatographie de partage ont été utilisées pour l'identification et la quantification des molécules organiques présentes au sein des échantillons. Cependant, l'utilisation des techniques de chromatographie ne permettant pas l'identification de certaines des molécules d'intérêt, d'autres techniques comme la spectrométrie de masse ont été utilisées. Concernant le tritium et le carbone 14, la scintillation liquide a permis de quantifier l'activité de ces radionucléides qu'ils soient sous forme organique ou inorganique.

1 Prélèvement et conservation des échantillons

1.1 Prélèvements et analyses radiochimiques [LEM, 2010]

Les échantillons étudiés ont été prélevés par EDF dans les bâches KER du CNPE de Chinon. La constitution des prélèvements dans les bâches KER/SEK est reportée en Annexe 1. La qualité de l'échantillonnage influe étroitement sur la qualité des résultats de mesure. Le prélèvement doit être représentatif du milieu analysé. De ce fait, il faut pour chaque prélèvement :

- Assurer un brassage suffisant pour garantir l'homogénéité et la représentativité de l'échantillon (note D.854-SRE/TM N° 91/823 – Echantillonnage Liquides Radioactifs) ;
- Assurer une purge suffisante de la tuyauterie de prélèvement ;
- Assurer un débit d'écoulement stable et laminaire pendant le prélèvement ;
- Avant chaque prélèvement, procéder au rinçage des conteneurs avec de l'eau des bâches respectives ;
- Remplir au maximum le conteneur pour minimiser le contact avec l'air et éviter de volatiliser certaines espèces chimiques

Ces opérations sont consignées dans les procédures de prélèvement applicables sur les CNPE. Les échantillons prélevés dans le cadre de cette étude l'ont été suivant ces procédures, qui sont conformes aux normes en vigueur et dont l'application garantit la qualité du prélèvement. Deux échantillons issus de deux bâches KER différentes du CNPE de Chinon ont été utilisés pour l'application de la méthode développée dans cette étude.

1.2 Conservation des échantillons [NF EN ISO 5667-3]

Les échantillons sont susceptibles de se modifier par des réactions physiques, chimiques ou biologiques qui peuvent avoir lieu entre l'instant du prélèvement et le début de l'analyse. Si les précautions nécessaires ne sont pas prises pendant l'échantillonnage, le transport et le stockage, les concentrations des espèces chimiques impliquées dans les réactions peuvent être différentes de celles correspondant au moment du prélèvement.

L'importance de ces modifications va dépendre de la nature chimique et biologique de l'échantillon, de sa température, de son exposition à la lumière, de la nature du récipient et du temps qui sépare le prélèvement de l'analyse. Trois aspects sont particulièrement importants à prendre en considération en lien avec le contexte de ce travail:

- Les micro-organismes peuvent se développer et dégrader certains constituants organiques et donc entraîner la formation de nouveaux composés et en faire disparaître d'autres,
- Les métaux dissous ou à l'état colloïdal ainsi que certains composés organiques, peuvent être adsorbés de façon irréversible à la surface des récipients,
- le carbone 14 sous forme inorganique peut s'échanger avec l'air et donc un biais sur sa quantification peut se produire en cas de modification de pression partielle en CO₂.

Ces changements sont souvent suffisamment rapides pour altérer l'échantillon sur une courte période. Ces modifications peuvent donc entraîner la modification du bilan carbone mais également la modification de la spéciation du tritium et carbone 14. Il est donc nécessaire de prendre des précautions en suivant les règles de conservation des échantillons reportées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Conditions de conservation et de stockage des prélèvements des bâches KER/SEK [NF EN ISO 5667-3]

	Emetteurs γ	Radioisotopes (emetteur β)		Hydrazine
		Carbone 14	Tritium	
Type de récipient	Plastique	Plastique	Plastique/Verre	Verre
Conditions de conservation	pH < 2 (HNO ₃) à l'abri de la lumière et au frais (3 ± 2)°C	pH > 10 (NaOH) à l'abri de la lumière et au frais (3 ± 2)°C	à l'abri de la lumière et au frais (3 ± 2)°C	Acidifier avec HCl (1M). Conserver les échantillons à l'abri de la lumière ou utiliser des flacons ambrés.
Durée maximale de stockage	1 mois	1 mois	3 mois	1 jour

Pour respecter les conditions de conservation préconisées pour l'analyse du tritium, du carbone 14 et de l'hydrazine, les échantillons sont stockés au frais (3 ± 2 °C) et à l'abri de la lumière. Pour les molécules organiques (hormis l'hydrazine), aucune condition particulière de conservation n'est, à ce jour, définie. Elles sont cependant stockées à basse température pour éviter un développement bactérien. Ces échantillons sont de plus doublement confinés afin de respecter les règles de radioprotection mises en place au sein du laboratoire qui permettent par la même occasion d'éviter toute évaporation de l'échantillon et tout échange avec l'air.

2 Techniques utilisées pour l'identification et la quantification des molécules organiques

Cette partie est consacrée à l'identification et la quantification de l'ensemble des molécules organiques citées dans le chapitre I qui sont : hydrazine, diméthylamine, morpholine, méthanoate, éthanoate, oxalate, malonate et EDTA.

Pour les amines (morpholine, diméthylamine) et les acides carboxyliques (malonate, oxalate, éthanoate et méthanoate) qui se trouvent sous formes ionisées dans les effluents, la technique utilisée est la chromatographie ionique. L'hydrazine et l'EDTA ne pouvant pas être identifiées par cette technique, la chromatographie de partage couplée à une détection spectrophotométrique a été utilisée.

Les techniques de chromatographie sont des techniques de séparation analytique liquide/solide qui permettent de séparer de façon différentielle les composés (solutés) d'un mélange. Le principe général repose sur l'interaction des solutés (dissous dans la phase liquide) avec une phase stationnaire solide dont la nature dépend de celle des composés à séparer (molécules ou ions).

Dans ce travail, en fonction des caractéristiques des molécules à analyser (ionisable ou non), deux types de chromatographie ont été utilisées :

- la chromatographie d'échange d'ions couplée soit avec une détection conductimétrique (chromatographie ionique, CI), soit avec une détection spectrophotométrique,
- la chromatographie de partage en phase inverse couplée avec une détection...

2.1 La chromatographie d'échange d'ions

2.1.1 Principe

La chromatographie ionique permet de séparer les différents ions présents dans une solution, par élution [ROU, 1992]. Cette technique repose sur le degré d'affinité des ions pour deux phases en présence :

- La phase stationnaire (résines échangeuses d'ions),
- La phase mobile (éluant).

Ces deux phases diffèrent suivant le mode de fonctionnement :

- Mode anion
 - Phase stationnaire : Ammonium quaternaire
 - Phase mobile :
 - $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$
 - NaOH
 - Molécules analysées : Acides carboxyliques, EDTA
- Mode cation
 - Phase stationnaire : Acide maléique de polybutadiène sur base de gel de silice / gel de silice sphérique
 - Phase mobile : $\text{HNO}_3/\text{C}_2\text{O}_4$
 - Molécules analysées : Amines

La force de l'interaction électrostatique entre l'ion et le groupement fonctionnel de la phase stationnaire définit ce « degré d'affinité ». Il dépend, des charges en présence (et donc celles des ions) et de la taille de l'ions (hydratés) [ROU, 1992].

Après séparation des différents ions sur la colonne chromatographique, ceux-ci sont détectés et quantifiés en ligne soit par un conductimètre soit par un spectrophotomètre UV-visible. Les mesures réalisées dans la cellule de conductimétrie correspondent à la variation de conductance électrique de la solution liée à la présence de soluté. En mode anion, l'utilisation d'un suppresseur chimique (cf Annexe 2) permet d'augmenter la sensibilité en s'affranchissant de la conductivité de l'éluant. Par contre, pour les cations, l'absence de suppresseur conduit à travailler en mode différentiel avec une perte de sensibilité. L'ensemble des acides carboxyliques et des amines présentes, sous formes ionisées, sont détectés à l'aide de cette cellule. Cependant toutes les molécules ionisées ne peuvent être analysées par chromatographie ionique. Ce qui limite l'analyse est le courant de suppression maximale du suppresseur chimique, qui est lié à la concentration de l'éluant. Or pour la molécule EDTA, il faut un éluant cinq fois plus concentré dû à sa forte affinité avec la phase stationnaire. L'analyse est donc réalisée sans suppresseur et de plus couplée à un détecteur spectrophotométrique.

2.1.2 Conditions d'analyses

Les analyses ont été effectuées sur une chaîne Metrohm IC-compact 881 couplée à un détecteur conductimétrique (Figure 15). L'acquisition et le traitement des données sont effectués à l'aide du logiciel Magic Net (Metrohm).



Figure 15 : Chromatographie ionique Metrohm IC-compact 881 avec passeur d'échantillons

Préalablement aux analyses des effluents liquides, la détermination des limites de détection¹² et de quantification¹³ a été réalisée à partir des courbes d'étalonnage [MAS, 1986]. La

¹² **Limite de détection (LD)** est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

¹³ **Limite de quantification (LQ)** est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée, avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

détermination de ces deux paramètres permet d'acquérir des informations sur la sensibilité de la technique en fonction de l'analyte étudié. Ces données permettent également d'indiquer, lorsque qu'aucun composé n'est détecté, que le composé analysé est présent dans l'échantillon à une concentration inférieure à la limite de détection. Cette réflexion est la même pour l'ensemble des techniques utilisées.

D'autre part, la CI ne permet pas de prouver l'absence d'un composé au sein de l'échantillon. En effet, l'espèce est caractérisée de manière indirecte par son temps de rétention.

Les courbes d'étalonnage ont été obtenues par analyse de solutions étalons comprises entre 10^{-2} et 5 mg.L^{-1} . Cette gamme de concentration a été choisie en fonction des concentrations de composés déjà quantifiés au sein des effluents (donnée EDF).

Les étalons et les échantillons sont traités d'une façon identique en vue de l'obtention des résultats de mesure. Les paramètres d'utilisation de la technique pour les deux modes de détection sont reportés dans le Tableau 13. Ces conditions sont issues initialement du fournisseur [MET, 2012], [MET, 2014] mais ont été, pour la détection cationique, optimisées pour obtenir une séparation optimale des composés étudiés dans un laps de temps le plus court possible. La concentration de l'éluant a été augmentée d'un facteur 4 pour obtenir une analyse de l'effluent plus rapide tout en conservant une bonne résolution.

Tableau 13 : Conditions d'utilisation des modes de détection cationique et anionique pour l'analyse des étalons et échantillons

	Détection Cationique	Détection anionique
Colonne	C6-250/4.0	A-Supp16-250/2.0
Eluant	HNO_3 (10mM) + $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (2 mM)	Na_2CO_3 (7,5mM) + NaOH (0,75mM)
pH de l'éluant	1,9	10,9
Température (°C)	32	50
Volume d'injection (µL)	100	100
Débit (mL.min⁻¹)	0,9	0,3
Temps d'analyse (min)	25	60

La détermination des limites de détection est réalisée à partir de la loi de Student inverse et les calculs sont reportés en Annexe 3. Les solutions étalons utilisées sont les suivantes :

- Morpholine : Morpholine reagent plus (>99%) ; sigma aldrich
- Methanoate : solution SCP science (>99,9%) (996 mg.L^{-1})
- Ethanoate : solution SCP science (>99,7%) (998 mg.L^{-1})

Pour l'analyse directe de la molécule EDTA, les conditions utilisées sont présentées dans le Tableau 14. Ces conditions sont utilisées dans le cas de molécules de taille importante. La solution d'EDTA utilisée est une solution d'EDTA disodium à $0,0993 \text{ mol.L}^{-1}$ (sigma Aldrich).

Tableau 14 : Conditions d'analyses pour l'analyse des étalons et échantillons sur une colonne échangeuse d'ion

Colonne	AS 16 IC column Ion Pac Dionex
Phase mobile	NaOH ($40 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)
Débit (mL.min^{-1})	1
Volume d'injection (μL)	50
Temps d'analyse (min)	12
Température ($^{\circ}\text{C}$)	25

2.2 La chromatographie de partage en phase inverse

2.2.1 Principe

Cette technique implique une phase mobile passant à travers une phase stationnaire, ce qui permet une séparation des composants d'un mélange par partition entre ces deux phases. Une légère différence de coefficient de partition d'une molécule par rapport à une autre rend alors possible la séparation de ces composés d'un mélange [MAH, 2012].

La chromatographie de partage est une technique de séparation où la phase mobile est une solution liquide, souvent constituée d'un mélange de solvant, et la phase stationnaire est un solide constitué de particules sphériques de silice.

Il existe deux types de séparation selon les interactions polaires ou hydrophobes misent en œuvre pour séparer les différents analytes, l'HPLC en phase normale et en phase inverse. Le mode utilisé pour l'étude est un mode phase inverse (mode permettant une élution plus rapide des composés apolaires). La phase stationnaire est non-polaire et la phase mobile, polaire, est un mélange d'une phase aqueuse et d'un solvant miscible avec celle-ci.

Pour les deux types d'analyses, après leurs éluions, les composés élués sont dirigés vers un détecteur à barrettes de photodiodes DAD (diode array detector). L'acquisition du spectre est réalisée sur l'ensemble des longueurs d'ondes ce qui permet d'obtenir des spectres tridimensionnels (temps, longueur d'onde, absorbance). La source de radiation est une lampe deutérium pour la gamme de longueurs d'onde d'ultraviolets (UV) et tungstène pour l'UV-Visible.

2.2.2 Conditions d'analyses

La chromatographie de partage couplée à un détecteur spectrophotométrique a été utilisée pour la quantification de l'hydrazine et de l'EDTA complexée avec un chromophore. L'appareil utilisé est une chaîne HPLC série Dionex UltiMate 3000 (Figure 16). L'acquisition des données ainsi que le retraitement des chromatogrammes sont effectués à l'aide du logiciel chroméléon® version 6.30.



Figure 16 : HPLC Dionex UltiMate 3000

Pour l'analyse de l'hydrazine complexé, les conditions d'analyse [BEA, 2014] sont reportées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Conditions d'analyses des étalons et échantillons en mode gradient phase inverse

Colonne	Uptisphere strategy 100 Å Réf : US5C182-250/046
Phase mobile	Acétonitrile/eau (85/15)
Débit (mL.min⁻¹)	1
Volume d'injection (µL)	50
Temps d'analyse (min)	20
Température (°C)	25

La solution étalon d'hydrazine est une solution d'hydrazine monohydraté 64-65%, reagent grade 98% (sigma aldrich).

Dans le cas de l'analyse spectrophotométrique de l'EDTA après complexation, un premier travail exploratoire par modélisation a été effectué afin d'évaluer la faisabilité de l'approche. Le logiciel utilisé est PhreeqC 3.3 [THI, 2016], DataBase Minteq v4. Cette modélisation permet d'obtenir des informations théoriques sur la complexation de l'EDTA tels que le rendement de réaction et le complexe principalement formé.

PHREEQC est un programme de calcul de spéciation chimique permettant de déterminer la distribution des éléments entre leurs différentes espèces aqueuses, solides ou gazeuses. Ce calcul de distribution se base sur les lois d'équilibre des réactions potentielles et d'éventuelles lois cinétiques. Plusieurs types de réactions peuvent être pris en compte dans ce calcul :

- dissolution/précipitation de minéraux purs ou formant des solutions solides ;
- réactivité chimique des espèces en solution (oxydo-réduction, complexation) ;
- équilibres liquide/gaz entre une phase aqueuse et l'atmosphère la surplombant ;

- réactions de sorption sur les phases solides par complexation de surface ou échange d'ions.

Les conditions d'analyses utilisées pour la quantification du complexe EDTA sont les mêmes que celles utilisées pour l'hydrazine complexé (Tableau 15).

2.3 Mesure du Carbone organique total – COT-mètre

2.3.1 Principe et instrumentation

Les mesures de carbone organique total sont réalisées, à l'aide d'un COT-mètre Shimadzu TOC V CSH (Figure 17).



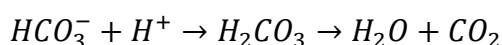
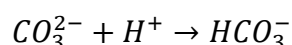
Figure 17 : COT-mètre Shimadzu TOC V CSH

L'analyse du carbone organique peut être réalisée de différentes façons : analyse directe du carbone, analyse indirecte par oxydation chimique, oxydation thermique.... Dans cette étude, un dosage indirect par la méthode d'oxydation thermique a été utilisé [BIS, 2004]. La concentration en COT est calculée par différence de la mesure du carbone total (TC) et du carbone inorganique (IC)

$$\text{COT} = \text{TC} - \text{IC}$$

Le carbone total analysé en mode TC, c'est-à-dire le carbone présent dans toute molécule de l'échantillon, est déterminé par la méthode d'oxydation thermique. L'échantillon est introduit dans un tube en quartz, rempli d'un catalyseur de platine, placé dans un four à 680°C. Le carbone est ainsi transformé en CO₂.

Le carbone inorganique analysé en mode IC est la somme des espèces inorganiques en solution, constituées du CO₂ dissous, des ions carbonates et hydrogénocarbonates [DUV, 2007]. L'échantillon est injecté (via un gaz vecteur) dans un réacteur contenant de l'acide phosphorique (H₃PO₄) à 25% (% volume). Les espèces inorganiques sont ainsi transformées en CO₂ :



Pour les deux modes (TC et IC), le carbone transformé en CO₂ est entraîné via un gaz vecteur (150 mL.min⁻¹) vers la cellule de détection : NDIR (infrarouge non dispersif). L'aire du pic

obtenu est proportionnelle à la quantité de CO₂ détectée et donc à la quantité de carbone présente dans l'échantillon. Un étalonnage préalable permet donc de relier l'aire du pic à la concentration en carbone. L'étalonnage est réalisé à partir d'une solution d'oxalate pour le mode TC et de carbonate pour le mode IC. Une courbe d'étalonnage est ainsi déterminée de 1 à 10 mgC.L⁻¹. La limite de détection de l'appareil est située aux alentours de 1 mgC.L⁻¹.

Pour l'ensemble des analyses, trois répétitions sont réalisées afin d'obtenir un résultat avec une incertitude plus faible.

2.4 La spectrométrie de masse (ESI-orbitrap)

2.4.1 Principe et instrumentation

Cette technique illustrée à la Figure 18 a été utilisée pour l'identification des composés inconnus et pour la validation de l'identification des amines réalisée par chromatographie ionique.



Figure 18 : Spectromètre de masse ESI-Orbitrap

La spectrométrie de masse haute résolution permet l'identification de structures moléculaires en déterminant la formule brute (par l'intermédiaire de la masse exacte) des molécules injectées. Ces calculs et déterminations ne sont possibles que si l'appareil possède une bonne résolution et un mode d'ionisation douce, pour éviter les fragmentations des molécules.

La résolution se définit comme le rapport entre la masse d'un ion et la différence entre le pic de l'ion considéré et un pic voisin tout juste différenciable. La résolution de l'appareil utilisée dans cette étude permet de séparer des molécules ayant une différence de masse de 0,0001 (m/z).

L'appareil se divise en plusieurs parties : le système de génération d'ions (source d'ionisation), le système de transfert des ions, le système de séparation des ions et le détecteur. Ces parties sont décrites en Annexe 4.

2.4.2 Conditions d'analyse

Pour l'analyse par spectrométrie de masse, l'utilisation de solvant organique est nécessaire afin d'optimiser l'ionisation. Le protocole développé pour l'analyse par chromatographie ionique n'utilisant pas ce type d'éluant, la chromatographie de partage en phase inverse a donc été utilisée en complément. Les fractions sont collectées dans un premier temps après séparation par chromatographie ionique.

Ces fractions sont ensuite complexées avec un chromophore. Le chromophore choisi est le chlorure de dansyl (DNS-Cl), composé réagissant avec les amines (substitution nucléophile-Figure 19) primaires et secondaires [FOU, 2007]. Ce nouveau complexe est donc détectable par spectrophotométrie UV-Visible.

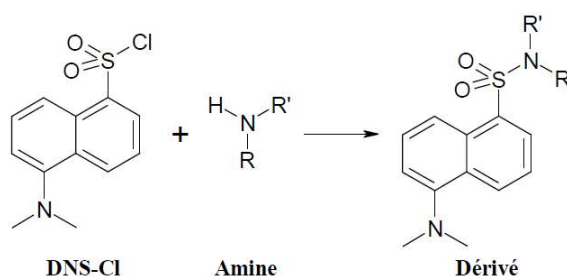


Figure 19 : Réaction de complexation du chlorure de dansyl avec les amines primaire et secondaire.

Le complexe issu de la réaction de dansylation possède une masse moléculaire supérieure à celle de l'amine seule, ce qui lui permet d'être aisément analysable dans la fenêtre de détection du spectromètre (m/z variant de 50 à 600). La diméthylamine ($m/z = 45$), par exemple, ne peut être détectée sans la dérivation.

Le composé complexé est analysé par chromatographie de partage en phase inverse afin de passer en milieu solvant organique. Après séparation et collection, le composé complexé est ensuite analysé par spectrométrie de masse avec les conditions d'analyse suivantes, conditions utilisées habituellement pour l'analyse de complexe dansylé.

- Fenêtre de mesure (m/z) : 50 → 600
- Débit : 5 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
- Nombre de scan : 30
- Energie d'ionisation : 4,52 kV.
- Mode d'ionisation : ESI +

3 Techniques utilisées pour la préconcentration

Différentes techniques ont été référencées dans l'état de l'art pour l'élimination de l'eau tritiée : la lyophilisation, la distillation, la distillation azéotropique et la filtration [BAU, 2004]. Parmi ces procédés, la lyophilisation et la distillation sont les deux seules qui n'utilisent pas de solvant organique ou ne nécessitent pas d'étape supplémentaire de traitement (cas de la filtration). Ces deux techniques ont donc été étudiées sur la base d'une étude comparative réalisée en prenant en compte les critères suivants :

- Efficacité de l'élimination de la fraction eau tritiée,
- Entraînement éventuel de composés organiques,
- Temps d'analyse.

L'étude a été menée sur des solutions synthétiques de morpholine et d'hydrazine. Ces deux amines ont été choisies car leur température d'ébullition sont proches de celle de l'eau.

3.1 La lyophilisation

Le procédé de lyophilisation repose sur deux opérations successives : la congélation de l'échantillon et sa déshydratation par sublimation¹⁴. [MAR, 2000]

La température de sublimation (T_0) à l'équilibre de sublimation peut être estimée, en première approximation de la loi de Clausius-Clapeyron :

$$\ln \frac{P_{sat}}{P_0} = \frac{M \cdot L_s}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Avec :

- T_0 : température de sublimation du soluté à une pression p_0 donnée, en K ;
- p_{sat} : pression de vapeur saturante, en bar
- M : masse molaire du soluté, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
- L_s : chaleur latente de sublimation, en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
- R : constante des gaz parfaits, égale à $8,31447 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- T : température, en K

Ce calcul permet de déterminer la température à laquelle il faut se placer pour éliminer l'eau sans évaporer les molécules organiques.

L'étude a été réalisée à l'aide d'un lyophilisateur Heto Powerdry LL3000 et d'une pompe à membrane Edwards RV 8. Le lyophilisateur ne possédant pas de cellule de congélation, les échantillons ont été congelés à l'aide d'une armoire de congélation fonctionnant à -80°C . Les caractéristiques du lyophilisateur et de la pompe à membrane sont reportées Tableau 16.

Tableau 16 : Caractéristiques de fonctionnement du système de lyophilisation

Lyophilisateur LL3000	
Température du condenseur ($^\circ\text{C}$)	-55
Pompe à Membrane PFPE RV8 115/230V	
Pression limite (mbar)	$2 \cdot 10^{-3}$

3.2 Distillation sous pression réduite

La distillation est une technique de séparation de mélanges de composés chimiques liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Sous l'effet de la chaleur et d'une faible pression, les composés se vaporisent successivement en fonction de leur température

¹⁴ La sublimation : Passage direct de l'état solide à l'état vapeur, moyennant un apport de chaleur approprié (changement d'état endothermique) [MAR, 2000]

d'ébullition, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner un distillat. Ce procédé se caractérise donc par le passage d'une phase liquide vers une phase vapeur.

Le procédé sous pression réduite est utilisé afin de permettre une séparation des composés organiques à plus faibles températures et donc éviter d'éventuelles dégradations thermiques.

La distillation sous pression réduite a été réalisée à l'aide d'un évaporateur rotatif IKA RV8 et une pompe à membrane exerçant un vide de 100 mbar. La Figure 20 représente le schéma de l'évaporateur rotatif.

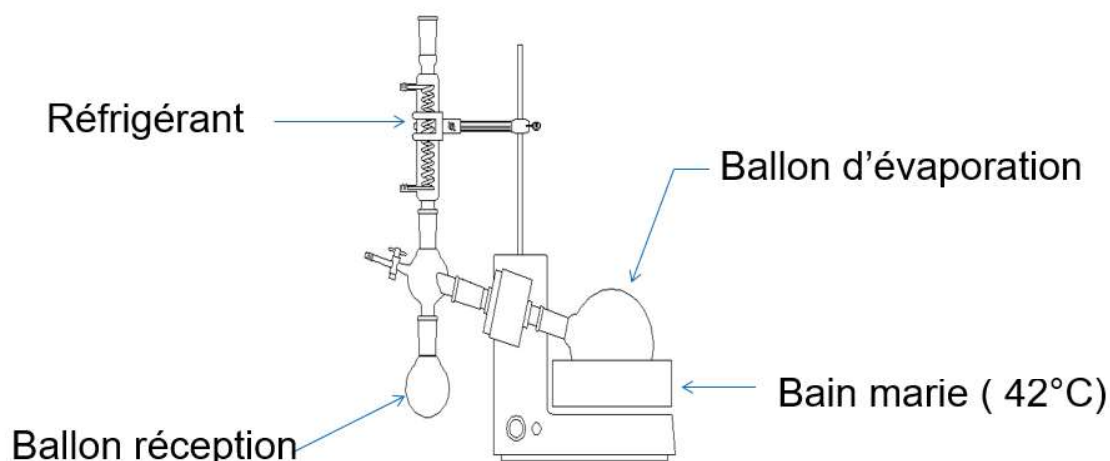


Figure 20 : Schéma de l'évaporateur rotatif utilisé pour la distillation sous pression réduite

L'évaporateur rotatif est composé de 4 parties :

- Le bain marie utilisé pour maintenir une température homogène au sein du ballon d'évaporation,
- Le ballon d'évaporation où la solution est placée en début d'expérience,
- Le réfrigérant qui permet de condenser la vapeur formée lors de la distillation,
- Le ballon réception qui récupère **le distillat**.

En fin de distillation, la solution restant dans le ballon d'évaporation est appelée **condensat**.

De la même manière que pour la lyophilisation, l'équation de Clausius-Clapeyron est utilisée afin de déterminer les températures d'ébullition des molécules organiques à pression donnée. Les données thermodynamiques suivantes ont été utilisées pour réaliser les calculs (Tableau 17).

Tableau 17 : Constantes thermodynamiques des molécules organiques utilisées pour l'étude comparative [CAM, 1999] et température d'ébullition des molécules organiques dans les conditions de l'étude (100 mbar)

	Eau	Hydrazine	Morpholine
Masse molaire (kg.mol ⁻¹)	0,018	0,032	0,087
Chaleur latente de vaporisation (J.kg ⁻¹)	2,26.10 ⁶	1,25.10 ⁶	4,25.10 ⁵
T ₀ (K)	373,15	387,15	402,15
T _{100mbar} (K)	317,15	326,15	333,15

Afin d'éviter la formation de bulles à la surface d'échange (perturbation de la vitesse d'évaporation), la température du bain marie a été fixée à **42 °C (315,15 K)**.

3.3 Etape de pré-concentration : étude comparative et optimisation des conditions

3.3.1 Etude comparative pour l'étape de préconcentration

Pour la lyophilisation et la distillation sous pression réduite, la même quantité de morpholine est introduite dans un même volume (500 mg dans 100 mL). Les expériences sont réalisées à partir de solution étalon.

Les résultats concernant l'élimination de l'eau pour chacun des deux procédés sont reportés dans le Tableau 18. La masse d'eau résiduelle après distillation et lyophilisation est déterminée par différence de pesée entre le début et la fin d'expérience. Pour chaque expérience, 2 évaporations sont effectuées avec 3 mesures (triplicats) de masses (avant et après évaporation)

Tableau 18 : Pourcentage d'eau sublimé (ou évaporé) pour la lyophilisation et la distillation

	Lyophilisation	Distillation sous pression réduite
% eau dans le distillat	99,9 ± 0,3	99,4 ± 0,1

La quantité évaporée (ou sublimée) est totale pour le procédé de lyophilisation si on tient compte des incertitudes. Pour le procédé de distillation, une très faible quantité d'eau n'est pas quantifiée dans le distillat. Ceci est expliqué par la présence de gouttelettes d'eau coincées entre les spirales du réfrigérant.

Pour cette première partie, il est possible de conclure que les deux procédés sont performants vis-à-vis de l'élimination de l'eau. Leur application aux effluents permettra donc d'éliminer l'eau tritiée.

Concernant la durée d'une expérience, celle de lyophilisation dure 48h : 24h de congélation à -80°C et 24h de lyophilisation. Pour la distillation sous pression réduite, 2 heures suffisent pour évaporer la totalité du volume d'eau (50 mL initialement introduit).

Les températures d'ébullition des molécules organiques (hydrazine : 326,15 K ; morpholine : 333,15 K) dans les conditions de l'expérience (P = 100 mbar) sont très proches de celle de l'eau (317,15 K). la distillation concomitante de ces molécules organiques avec l'eau est alors un biais qu'il faut quantifier.

Pour la morpholine, la quantité résiduelle après la lyophilisation ou la distillation est reportée au Tableau 19. Les analyses sont effectuées par chromatographie ionique.

Tableau 19 : Pourcentage de molécule organique résiduelles dans le condensat après lyophilisation ou distillation sous pression réduite

	Morpholine	
	Lyophilisation	Distillation
Masse initiale condensat (mg)	500 ± 1	23,4 ± 0,5
Masse finale condensat (mg)	6,83 ± 0,02	17,2 ± 0,5
Masse finale distillat (mg)	493 ± 3	5,9 ± 0,5
% molécules organiques résiduelles dans le condensat	1,4 ± 0,3	73,5 ± 2,6

Ces résultats montrent que la lyophilisation ne permet pas une bonne séparation de l'eau vis-à-vis des molécules organiques. En effet le rapport entre les pressions de vapeur saturantes et la pression standard P_0 (pression atmosphérique) est beaucoup plus faible pour la distillation sous pression réduite (facteur 10) que pour la sublimation (facteur 10^4). Pour le procédé de distillation, il est ainsi possible d'éliminer 99% de l'eau tout en conservant plus de 70% des molécules organiques dans le condensat alors que pour le procédé de lyophilisation, 99% de l'eau est éliminé en conservant uniquement 1,4% des molécules organiques.

Les résultats de cette étude comparative ont permis d'orienter notre choix vers la méthode de distillation sous pression réduite, procédé plus performant pour la séparation de l'eau vis-à-vis des molécules organiques d'intérêt.

3.3.2 Optimisation des conditions de la distillation sous pression réduite

Le volume initial de distillation (50-250 mL) et le nombre de distillation sont les deux paramètres qui ont été testés afin d'optimiser le procédé de distillation en termes de temps et de quantité de molécules organiques récupérées dans le condensat.

Trois expériences de distillation correspondant à trois prises d'essai différentes (50 mL, 100 mL et 250 mL) ont été réalisées. L'augmentation de volume implique une augmentation de la surface d'échange entre la phase liquide et la phase gaz dans le ballon d'évaporation. Cela pourrait influencer sur la quantité de molécules organiques restantes dans le condensat après l'expérience. La surface d'échange entre 50 et 250 mL augmente d'un facteur $\sim 2,5$ (calcul réalisé à partir des différences de volume de sphère).

Pour chaque expérience, la même quantité (25 mg) de morpholine a été introduite dans le ballon d'évaporation. Les résultats des 3 distillations (50, 100 et 250 mL) sont reportés au Tableau 20.

Tableau 20 : Pourcentage de morpholine restant dans le condensat après distillation ; durée de l'expérience en fonction du volume de la prise d'essai

	% morpholine (condensat)			Temps de l'expérience (min)		
	50 mL	100 mL	250 mL	50 mL	100 mL	250 mL
Morpholine	73,6 ± 0,2	74,7 ± 0,2	74,5 ± 0,4	90	150	240

L'augmentation du volume initial n'entraîne pas, de manière significative, une amélioration de la séparation des molécules organiques vis-à-vis de l'eau. Le volume initial choisi pour la suite de l'étude, sauf indication contraire, est fixé à **50 mL**.

Pour augmenter le facteur de concentration, c'est-à-dire le rapport entre les concentrations finales et initiales, plusieurs distillations successives peuvent être effectuées. L'expérience consiste alors à récupérer le condensat et à le distiller à nouveau (Figure 21). L'augmentation du facteur de concentration doit permettre de limiter la perte de molécule organique lors de la distillation.

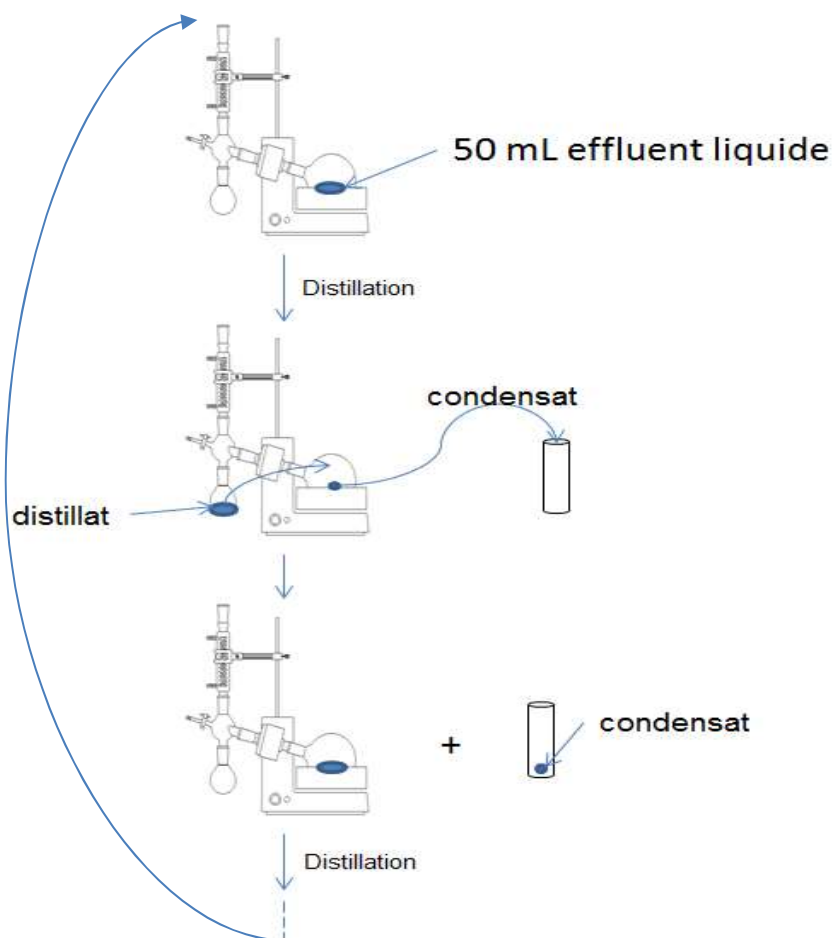


Figure 21 : Distillation en série : représentation schématique des différentes étapes

Comme indiqué à la Figure 21, après chaque distillation, le condensat est récupéré dans un tube à essai. Le distillat est, quant à lui, placé dans le ballon d'évaporation pour une nouvelle distillation. Le condensat de la deuxième distillation est ajouté au premier condensat. Cette procédure est répétée 3 fois. L'échantillon constitué par les condensats des trois distillations successives est alors analysé en chromatographie ionique.

Afin d'observer l'impact des distillations successives, 3 distillations ont été réalisées et après chacune d'entre elles, le condensat a été analysé par CI. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 22.

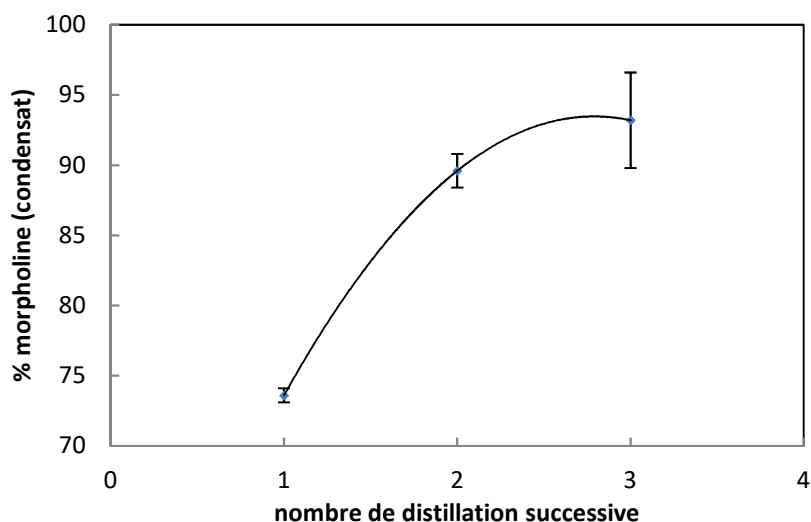


Figure 22 : Quantité de morpholine récupérée dans le condensat en fonction du nombre de distillations successives effectuées

En conclusion pour l'étude des effluents liquides, **3 distillations successives** ont été effectuées à partir d'un volume initial de 50 mL. Ces 3 distillations successives permettent de récupérer 95% de la morpholine initialement présente dans l'échantillon. Après ces trois distillations un pallier est atteint. Le pourcentage de morpholine récupéré n'augmenterait que très peu avec une ou deux autres distillations.

Une expérience de distillation a également été réalisée pour différentes concentrations initiales de composés organiques (morpholine et hydrazine). Le pourcentage de composés organiques récupérés dans le condensat est donné Figure 23.

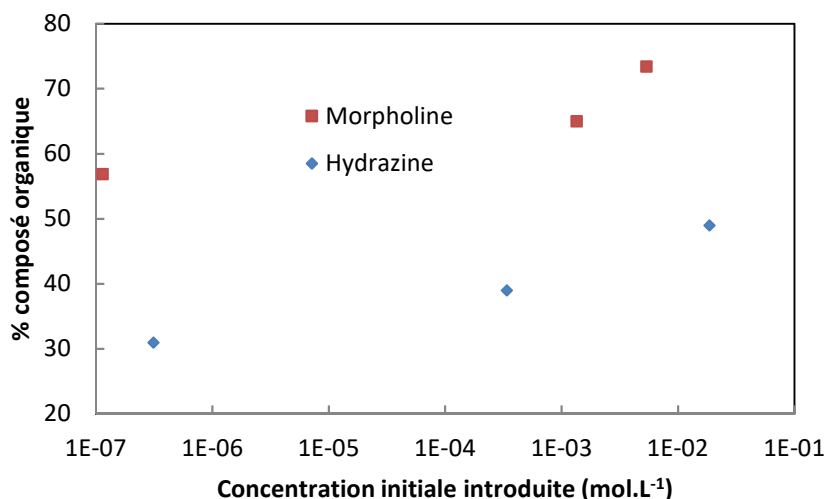


Figure 23 : Pourcentage des molécules organiques dans le condensat en fonction de la concentration initiale introduite

De cette expérience, deux observations peuvent être faites. D'une part, la température d'ébullition d'un composé organique influence bien sa séparation vis-à-vis de l'eau. En effet, plus sa température d'ébullition est proche de celle de l'eau, plus sa quantité est faible dans le condensat (387,15 et 402,15 K respectivement pour l'hydrazine et la morpholine).

D'autre part, la quantité (%) des molécules organiques dans le condensat diminue légèrement avec la concentration initiale introduite.

Tableau 21 : Pourcentage des molécules organiques (MO) dans le condensat en fonction de leur température d'ébullition [Concentration initiale : 10^{-2} mg.L⁻¹]

	Température d'ébullition calculée à 100 mbar (°C)	% MO (condensat)
Morpholine	59,52	56,9 ± 0,4
hydrazine	53,29	31,0 ± 0,5
eau	44,02	

Les conditions expérimentales choisies ne permettent pas de bien séparer l'eau de l'hydrazine compte tenu de la proximité de leur température d'ébullition.

3.3.3 Conclusion

En conclusion cette étude comparative a permis d'orienter l'étude vers la distillation sous pression réduite afin de séparer l'eau tritiée vis-à-vis des molécules organiques d'intérêt. Cette étape a été optimisée et les paramètres utilisés pour la suite de l'étude, sauf indication contraire, sont les suivants :

- Volume prise d'essai : 50 mL
- Nombre de distillations successives : 3

Cette étape a pour but d'obtenir une solution contenant :

- Les molécules organiques concentrées (facteur 10 attendu : reprise du volume résiduel dans 5 mL d'eau Ultra Pure)
- Une quantité minimale d'eau tritiée restant en fin d'expérience (film d'eau restant sur les parois)
- Le carbone 14 organique et inorganique
- Le tritium lié aux molécules organiques

Les distillations ne sont pas réalisées à sec afin d'éviter la dégradation des molécules organiques. Cela implique la présence d'un film d'eau restant en fin de distillation le long des parois du ballon d'évaporation. Ce film d'eau est contrôlé visuellement et est difficile à quantifier par pesée mais reste négligeable et ne dépasse pas 0,02 % du volume initial introduit. Ce pourcentage correspond à la masse minimum mesurable par pesée.

Il est important également de noter, que ce procédé ne permet pas la quantification des molécules organiques. En effet, la quantité de molécules organiques en fin de distillation évolue en fonction de la concentration initiale (Figure 23). Il est donc impossible de quantifier de manière précise la concentration initiale d'une molécule organique identifiée après l'étape de séparation. Ce procédé est donc qualitatif et non quantitatif pour l'analyse des molécules organiques. Une estimation quantitative conservative pourra cependant être faite en considérant une séparation complète avec un rendement de 100%.

4 Quantification du tritium et carbone 14 par scintillation liquide

4.1 Analyse par scintillation liquide

L'analyse des différentes fractions de tritium et carbone 14 au sein des effluents a été réalisée à l'aide de la technique de scintillation liquide. Deux appareils ont été utilisés, le TriCarb 3170 TR/SL - Perkin Elmer (Figure 24) et le Quantulus 1220 - Perkin Elmer (Figure 25). Le second est un appareil bas bruit de fond qui a été utilisé pour l'analyse des fractions collectées où la quantité de tritium et carbone 14 est très faible (à l'état de trace \sim Bq). Les activités sont déterminées selon les normes NF EN ISO 9698 (cas de mesure du tritium), NF EN ISO 13162 (cas de mesure du carbone 14) ou NF ISO 13168 (cas de mesure simultanée du tritium et du carbone 14).



Figure 24 : Spectromètre à scintillation liquide TriCarb 3170 TR/SL



Figure 25 : Spectromètre à scintillation liquide (bas bruit de fond) Quantulus 1220

4.1.1 Principe et instrumentation

Le tritium et le carbone 14 sont des émetteurs β^- dont les énergies sont trop faibles ($E_{\max}({}^3\text{H}) = 18,56 \text{ keV}$; $E_{\max}({}^{14}\text{C}) = 156,5 \text{ keV}$) pour être détectés par des détecteurs de type Geiger [SIM, 1977]. En effet, une particule bêta perd sa vitesse et son énergie en arrachant des électrons aux atomes qu'elle rencontre. Le parcours maximal d'une particule β^- émise varie sensiblement en fonction de son énergie et du lieu traversé. Dans l'air, le parcours maximal varie de 1 mm à 3800 mm pour des énergies allant de 10 keV à 1000 keV respectivement. Pour les mêmes énergies, le parcours dans l'eau est plus faible et se situe dans la gamme 2 μm à 4,3 mm respectivement [BEL, 1996]. La détection du radionucléide nécessite donc la transformation du rayonnement ionisant consécutif à la désintégration, en un rayonnement lumineux détectable et quantifiable [CAS, 2004].

Le principe de la scintillation liquide consiste à mélanger la solution contenant l'isotope (ou le mélange d'isotopes) radioactif à un liquide scintillant (ou cocktail scintillant). Ce dernier est un mélange de molécules organiques dont la structure électronique leur permet d'être excitée suite à la désintégration de l'atome radioactif et transférer l'énergie d'excitation pour exciter des solutés fluorescents et permettre ainsi la détection du nombre de désintégration par l'intermédiaire de la lumière émise (Figure 26). Un principe plus détaillé de cette technique ainsi que le phénomène de quenching¹⁵ sont présentés en Annexe 5 et 6.

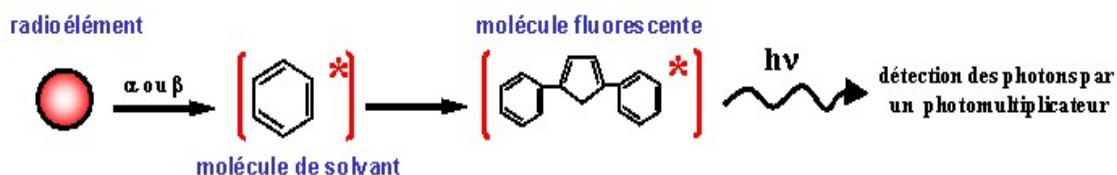


Figure 26 : Principe de la scintillation liquide [COT, 2012]

4.1.2 Choix des canaux de mesure

La réponse spectroscopique du scintillateur liquide permet d'optimiser la fenêtre de mesure. Par exemple pour le tritium, dont le spectre présente une énergie maximum de 18,6 keV [BEL, 1996], il n'y a pas d'intérêt à compter dans une fenêtre plus large car tous les événements comptés au-delà d'une vingtaine de keV ne peuvent pas être attribués au tritium. Dans le cadre de cette étude, les deux radioisotopes étudiés (tritium et carbone 14) ont une énergie moyenne proche et leur spectre se recouvrent (Figure 27).

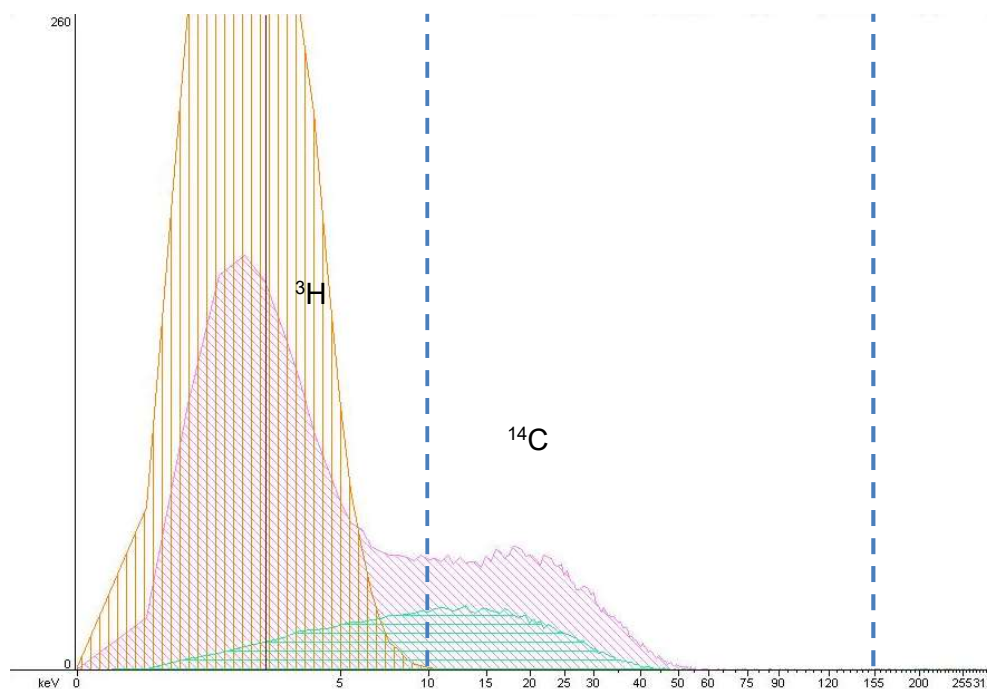


Figure 27 : Spectre d'une solution standard tritium (orange) ; spectre d'une solution de tritium et carbone 14 (rose) ; spectre d'une solution standard carbone 14 (vert)

¹⁵ Quenching : Tout phénomène physico-chimique de nature à diminuer l'efficacité lumineuse du scintillateur

Les courbes d'efficacité de comptage en fonction de l'affaiblissement lumineux (courbes de quenching) ont été donc déterminées (cf Annexe 6) dans les fenêtres de comptage suivantes :

- Tritium : 0-10 keV
- Carbone 14 : 10-156 keV

Pour la fenêtre carbone 14 (10-156 keV), les spectres montrent qu'il n'y a pas d'interférence entre le carbone 14 et le tritium, l'activité mesurée est donc liée uniquement au carbone 14. Les possibles interférences associées à d'autres émetteurs de particule β seront abordées dans le chapitre résultat. A contrario pour la fenêtre tritium (0-10 keV), le spectre du carbone 14 recouvre en grande partie la fenêtre tritium. Il est donc nécessaire pour les mesures d'activité du tritium de retrancher l'activité en carbone 14 de cette fenêtre. Pour ce faire, il est nécessaire de réaliser les courbes de quenching du carbone 14 également sur la fenêtre (0-10 keV).

L'efficacité de comptage (rendement de détection) déterminée à partir des courbes de quenching est utilisée pour le calcul d'activité et est égale à $24,2 \pm 0,2$ et $46,5 \pm 0,8\%$ respectivement pour le tritium et le carbone 14 à un TSIE¹⁶ de 300. Lorsque le nombre de coups par minute est inférieur ou de l'ordre du bruit de fond, le résultat est indiqué comme étant inférieur au seuil de décision. Il est donc nécessaire pour ces analyses, de déterminer le seuil de décision du tritium et du carbone 14 pour les expériences réalisées sur le TriCarb et le Quantulus. La définition du seuil de décision et les conditions d'analyses associées sont présentés en Annexe 7. Les résultats sont présentés Tableau 22.

Tableau 22 : Détermination des seuils de décision pour les spectromètres Tri-Carb et Quantulus

Analyse	Volume prise d'essai (mL)	TriCarb		Quantulus	
		SD ³ H (Bq.L ⁻¹)	SD ¹⁴ C (Bq.L ⁻¹)	SD ³ H (Bq.L ⁻¹)	SD ¹⁴ C (Bq.L ⁻¹)
Effluent brut (ou blanc)	8	2,62	1,14	(0,60)	(0,38)
Post volume mort (mode cation)	7,2	2,91	1,27	(0,77)	(0,42)
Post volume mort (mode anion)	5,1	4,11	1,80	(0,94)	(0,59)
Volume mort (mode cation)	2,9	(7,23)	(3,16)	1,66	1,05
Volume mort (mode anion)	1,7	(12,34)	(5,40)	2,83	1,79
Collection molécules cationiques	0,9	(23,32)	(10,21)	5,35	3,38
Collection molécules anioniques	0,3	(69,95)	(30,62)	16,04	10,14

¹⁶ tSIE : transformed Spectral Index of External, traduit l'efficacité lumineuse

4.2 Analyse du carbone 14 par oxidizer

4.2.1 Principe et instrumentation

L'instrument utilisé pour la quantification du carbone 14 est un oxidizer modèle 307 de PerkinElmer (Figure 28).



Figure 28 : Oxidizer PerkinElmer modèle 307

Un volume de 0,5 à 1 mL est déposé sur un Combusto-Cone™. Ce cône est alors placé dans un panier d'allumage en platine. Ce panier, à l'aide d'un bras automatique articulé, monte dans la chambre de combustion. L'échantillon est alors brûlé à une température d'environ 1300°C, sous un flux continu d'oxygène et d'azote. Le carbone 14, sous forme de CO₂, est piégé dans 8 mL de Carbo-Sorb® E directement dans une fiole adaptée pour la mesure par scintillation liquide (flacon de 20 mL). L'ajout de liquide scintillant spécifique se fait automatiquement à la fin de la combustion : 12 mL de Perma fluor® pour le carbone 14.

4.2.2 Conditions d'analyses

Pour chaque échantillon la séquence de combustion suivante est appliquée :

- Un blanc à partir d'eau des Abatilles (eau dont la teneur en tritium est la plus faible)
- Trois reprises d'échantillons (vérification de la répétabilité)
- Un étalon de carbone 14 pour déterminer le rendement de combustion

4.3 Analyse du carbone 14 et du tritium

Afin de quantifier le tritium sous ses formes inorganique (HTO), cette fraction doit être séparée des MOT. Cette séparation est effectuée soit par évaporation soit par chromatographie ionique (volume mort¹⁷).

Pour le carbone 14, une stratégie similaire a été suivie. Une première phase consiste à éliminer, en plus de l'eau, la majorité du carbone sous forme inorganique. La fraction résiduelle de carbone inorganique peut être éliminée par acidification. On peut ainsi déterminer par un bilan d'activité les fractions de carbone 14 sous formes inorganique et organique.

4.3.1 Conditions d'analyses

¹⁷ Volume mort : volume caractérisant la porosité du système

Pour l'analyse du tritium dans le volume mort, 100µL d'effluent brut sont injectés dans la chromatographie ionique. Les volumes récoltés sont de 2,9 mL et 1,7 mL respectivement pour le « cation » et « anion ». Les fractions collectées sont ensuite analysées par scintillation liquide. L'eau des Abatilles est ajouté pour ajuster le volume à 8 mL plus 12 mL de liquide scintillant LLT (low level tritium).

Concernant l'étape d'évaporation, les conditions sont celles indiquées dans le paragraphe 3.3 de ce chapitre. Suite à cette distillation, le condensat final est repris dans 5 mL d'eau UP dans un premier temps afin de réaliser la quantification du tritium et carbone 14 total. Deux mL de condensat sont récoltés pour l'analyse par scintillation liquide. Ce volume est complété avec de l'eau des Abatilles jusqu'à 8 mL plus 12 mL de liquide scintillant.

Le condensat est ensuite acidifié avec l'acide nitrique (0,01 mol.L⁻¹) afin d'atteindre un pH = 2. Le condensat acidifié est alors analysé par scintillation liquide pour la quantification du carbone 14 sous forme organique (8 mL solution/12 mL LLT). Le temps de comptage est pour ces fractions de 120 min.

4.4 Analyse des molécules organiques tritiées

Concernant l'analyse de la fraction MOT (molécules organiques tritiées), celle-ci a été effectuée après séparation par chromatographie et collection des différentes fractions de molécules. Cette analyse est également réalisée pour l'analyse des molécules marquées au carbone 14.

4.4.1 Conditions d'analyses

Pour la quantification des molécules organiques marquées, les deux chaînes chromatographiques (ionique et phase inverse) ont été utilisées. Les volumes injectés sont de 250µL et 50µL respectivement pour la CI et l'HPLC-UV. Les volumes collectés diffèrent suivant la technique et le mode de détection comme indiqué précédemment au Tableau 22. Les fractions collectés sont ensuite analysées par scintillation liquide bas bruit de fond (Quantulus). Comme l'activité attendue est faible le temps de comptage est de 1320 min (22 heures). Le ratio phase aqueuse/phase organique est le même que pour les précédentes analyses (8/12).

Conclusion

Dans ce chapitre, les techniques analytiques utilisées pour répondre aux problématiques de l'étude ont été présentées, à savoir :

- Identifier les molécules organiques présentes dans les effluents liquides,
- Réaliser un bilan de carbone organique,
- Analyser le tritium et le carbone 14.

Sur la base de ces techniques, il est possible :

- Définir la part de tritium et carbone 14 sous forme inorganique,
- Définir la part de la matière organique marquée et identifier les molécules « porteuses ».

Remarque : Les autres techniques (pH-mètres, spectrophotomètre, ICP-MS...) utilisées lors de cette études sont présentées en Annexe 12.

CHAPITRE III : Identification et quantification des molécules organiques potentiellement lié au tritium et/ou carbone 14

Introduction	72
1 Stratégie d'analyse des molécules d'intérêt	72
1.1 Analyse par Cl.....	72
1.1 Développement du protocole d'analyse pour l'hydrazine	73
1.1.1 Quantification de l'hydrazine par spectrophométrie UV-visible	73
1.1.2 Séparation et quantification de l'hydrazine par HPLC.....	77
1.2 Développement du protocole d'analyse pour l'EDTA.....	77
1.2.1 Quantification directe de l'EDTA.....	78
1.2.2 Quantification du complexe Fe(III)-EDTA par spectrophotométrie UV-Visible .	81
1.2.3 Conclusion	84
1.3 Bilan.....	85
1.3.1 Résultats	85
2 Caractérisation chimique de l'effluent liquide brut.....	86
2.1 Identification et quantification des molécules organiques	86
2.1.1 Identification des amines et acides carboxyliques par Chromatographie ionique	86
2.1.2 Identification de l'hydrazine par spectrophotométrie UV-visible	89
2.1.3 Identification de l'EDTA par spectrophotométrie UV-visible	90
2.2 Identification des ions inorganiques.....	91
2.2.1 Validation des composés identifiés.....	92
2.2.2 Analyse des ions inorganiques par ICP-MS	94
2.2.3 Identification du composé inconnu n°3 (anionique)	95
2.3 Bilan.....	96
2.4 Bilan carbone organique total.....	97
3 Caractéristiques de l'effluent liquide après préconcentration (condensat).....	99
3.1 Identification des composés	99
3.1.1 Analyse par Chromatographie ionique (mode cation).....	99
3.1.2 Analyse par Chromatographie ionique (mode anion).....	101
3.1.3 Bilan.....	102
3.2 Conclusion	103
4 Quantification des différentes formes de tritium et carbone 14.....	104
4.1 Quantification du tritium sous formes inorganique et organique.....	104
4.2 Quantification du carbone 14 sous forme inorganique et organique	106
4.2.1 Quantification du ¹⁴ C _{inorganique} dans le condensat	107

4.2.2	Quantification du $^{14}\text{C}_{\text{organique}}$ dans le condensat.....	109
4.3	Quantification des molécules organiques marquées au tritium et/ou au carbone 14..	110
Conclusion		114

Introduction

Dans ce chapitre sont présentés les résultats sur l'identification et la quantification des molécules organiques présentes dans les effluents radioactifs liquides de type KER provenant du CNPE de Chinon. Les deux échantillons étudiés ont été prélevés en février et mars 2015.

Les différentes approches d'analyse ont été dans un premier temps évaluées à partir de solutions modèles. La première partie de ce chapitre est consacrée à la détermination des limites de détection et de quantification des techniques chromatographiques. Ces données sont importantes pour évaluer l'opportunité d'une analyse directe de certaines molécules compte tenu de leur concentration attendue. Les résultats de la caractérisation (identification/quantification des molécules d'intérêt) des effluents sur les échantillons bruts et concentrés sont présentés dans la seconde partie.

Un bilan qualitatif et quantitatif de l'inventaire des molécules organiques présentes dans ces échantillons d'effluents clôturera ce chapitre.

Remarque : Les incertitudes associés à l'ensemble des résultats de ce chapitre sont obtenues à partir de l'incertitude composée (cf Annexe 11).

1 Stratégie d'analyse des molécules d'intérêt

Le développement des protocoles d'analyse sur des solutions de composés purs et la détermination des limites de détection et de quantification sont des étapes nécessaires préalablement à l'identification/quantification des molécules organiques au sein des effluents liquides. Le travail réalisé est présenté en trois parties.

Seront présentés, tout d'abord, les résultats obtenus avec le système chromatographie ionique (détection conductimétrique), puis le développement réalisé pour la séparation et la quantification de l'hydrazine par chromatographie de partage sur phase inverse (détection spectrophotométrique) et enfin, l'analyse directe et indirecte de l'EDTA (analyse CI/DC et HPLC-UV-Visible).

1.1 Analyse par CI

Cette technique a été utilisée pour l'identification des molécules présentes sous formes ionisées dans l'effluent.

Les limites de détection de la morpholine, méthanoate et éthanoate ont été calculées (loi de Student inverse) à partir des courbes d'étalonnage (Annexe 8) et sont reportées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Limites de détection et de quantification des molécules organiques analysées par chromatographie ionique

	Methanoate	Ethanoate	Morpholine
Limite de détection ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	86	77	12
Limite de quantification ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	288	256	41
Concentrations attendues dans l' effluent brut ($\mu\text{g.L}^{-1}$) [DEL, 2010]	36	93	10 à 5000

Au vu des concentrations attendues dans les effluents liquides et des limites de détections calculées, la morpholine peut être identifiée directement dans l'effluent brut. Pour le méthanoate et l'éthanoate, une étape de préconcentration est nécessaire.

1.1 Développement du protocole d'analyse pour l'hydrazine

L'hydrazine pourrait être analysée, comme les amines, sous forme de cation par chromatographie ionique. Cependant elle est très retenue sur la colonne choisie et nécessite des conditions d'élution différentes (ajout de solvant-données Metrohm) ce qui la rend difficile à séparer lors d'une analyse avec d'autres espèces cationiques. Nous avons donc privilégié l'utilisation d'une autre technique de séparation/détection. Notre choix s'est porté sur la chromatographie de partage en phase inverse avec détection spectrophotométrique.

1.1.1 Quantification de l'hydrazine par spectrophométrie UV-visible

La première étape pour la quantification de l'hydrazine est la complexation avec un chromophore. Les premiers tests ont été effectués avec le chlorure de dansyl, chromophore qui complexe les amines primaires et secondaires [FOU, 2007].

La réaction est une substitution nucléophile SN_2 avec attaque du doublet non liant de l'azote sur le soufre (due à la polarisation de la liaison soufre \rightarrow chlore) et un départ du nucléofuge (chlorure) pour former du HCl.

L'hydrazine (Figure 29) comporte 2 doublets non liants. La présence d'un doublet non liant a un effet répulsif sur le deuxième doublet non liant et augmente son caractère nucléophile.

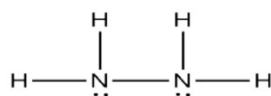


Figure 29 : Représentation de l'hydrazine

Le dérivé obtenu est la dansylhydrazine [FOU,2007] (Figure 30). Les travaux de Fournier, mentionnent un rendement de complexation de l'ordre de 101% avec une incertitude étendue de 6 à 8% [FOU, 2007].

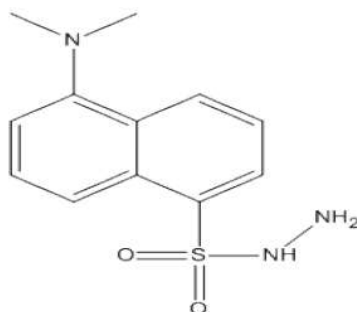


Figure 30 : Représentation du dansylhydrazine

La réaction de complexation a été testée et les résultats montrent que ce composé n'est pas stable dans le temps et se dégrade avec formation d'hydrazone ($-C=N-NH_2$) [SPI, 2000]. Cette

étude n'a été effectuée qu'à $t = 24\text{h}$. Une étude de stabilité au cours du temps a donc été effectuée dans nos conditions expérimentales entre $t = 0$ et $t = 24\text{ h}$ afin d'observer s'il est possible de réaliser une mesure avant dégradation de l'hydrazine.

La Figure 31 est explicite et démontre une dégradation au cours du temps à partir de 40 min et une dégradation quasi-complète du dérivé après 24h.

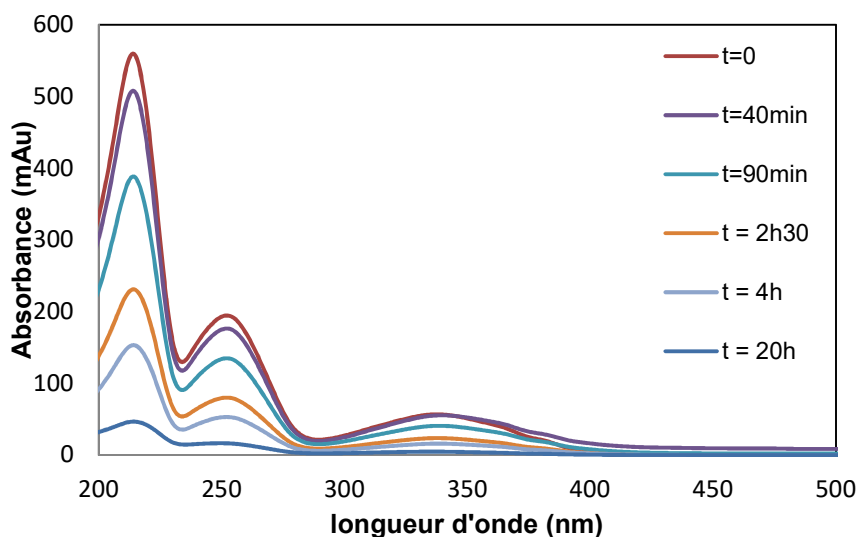


Figure 31 : Evolution du composé de dansylhydrazine au cours du temps par spectrophotométrie UV-Visible [Hydrazine : $10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$]

En conclusion, le chlorure de dansyl n'apparait pas être le composé chromophore le plus adapté pour la quantification de l'hydrazine. En effet, le temps pendant lequel le composé ne se dégrade pas est trop court ($< 40\text{ min.}$) pour permettre une quantification réaliste de l'hydrazine.

Une étude bibliographique a permis de sélectionner un autre composé : le p-diméthylaminobenzaldéhyde (DAB) [AFK, 2004]. Le composé utilisé provient de Sigma Aldrich (ACS Reagent $<99\%$) et a une masse molaire de $149,19\text{ g.mol}^{-1}$.

La réaction bilan est présentée dans la Figure 32. Deux molécules de DAB sont nécessaires pour dériver une molécule d'hydrazine.

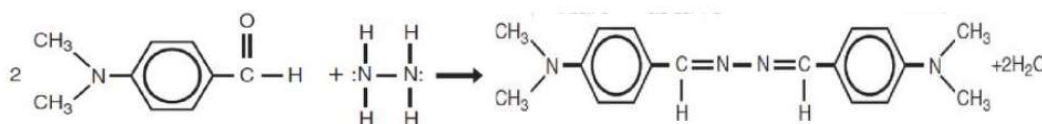


Figure 32 : Réaction bilan de formation du dérivé hydrazine-DAB

La réaction correspond à l'attaque des doublets non liants des atomes d'azote de l'hydrazine sur le carbone de la fonction aldéhyde avec formation d'un groupement hydroxyle. Ce groupement ainsi qu'un atome d'hydrogène sont éliminés par la formation d'eau pour former une imine (Figure 33).

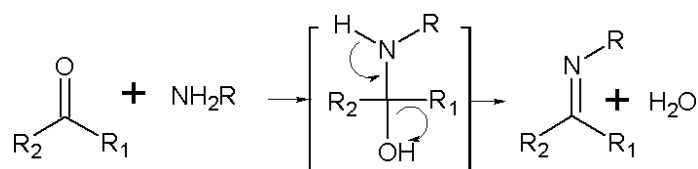


Figure 33 : Réaction entre un aldéhyde et une amine pour former une imine avec R et R₁=H, R₂ = C₆H₄-N(CH₃)₂

La réaction de dérivation avec le DAB est une réaction qui conduit à la formation d'un composé comprenant des doubles liaisons N=C et d'un second cycle benzénique actifs en spectrophotométrie UV-visible.

Le composé dérivé est alors facilement identifiable par rapport au spectre du DAB seul ($\lambda_{\text{max}}(\text{DAB}) = 340 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max}}(\text{composé dérivé}) = 396 \text{ nm}$) (Figure 34).

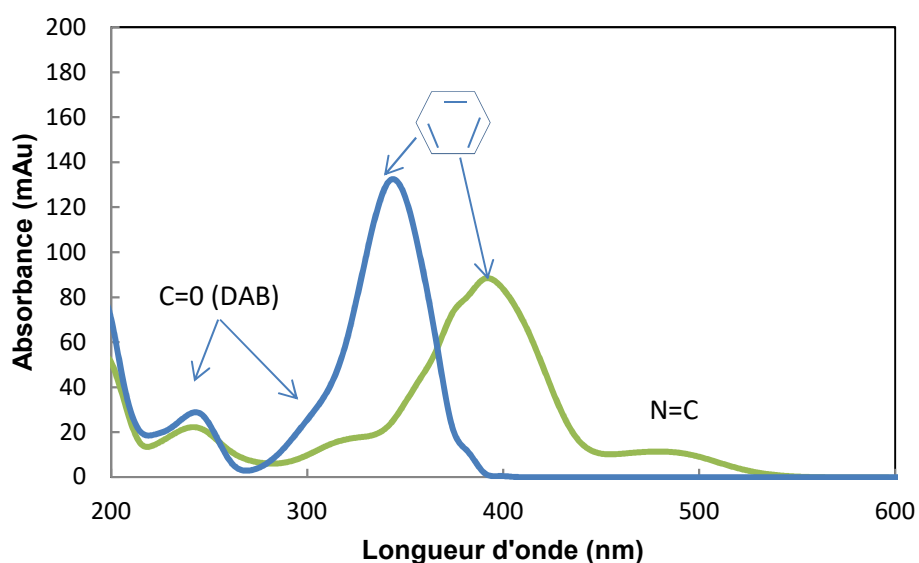


Figure 34 : Spectres UV-visible avant (bleu) et après dérivation (vert) de l'hydrazine avec le DAB ([Hydrazine] : $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; [DAB] : $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

Comme attendu, la formation du composé dérivé donne lieu à une diminution de l'absorbance du composé DAB ($\lambda = 340 \text{ nm}$) due à la réaction du DAB avec l'hydrazine. (Figure 35). Cette observation est à la base de la détermination du rendement de dérivation.

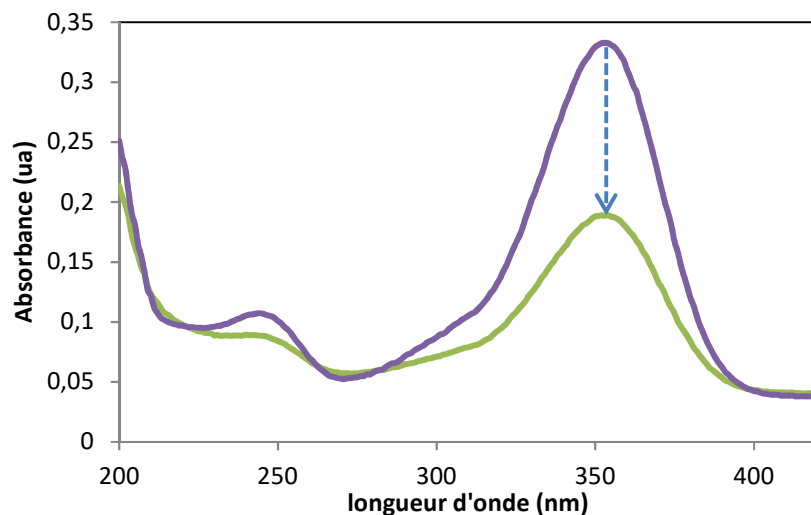


Figure 35 : Spectres UV-visible du DAB seul (violet) et du composé dérivé avec l'hydrazine (vert) ([DAB] 10^{-5} mol.L $^{-1}$, [Hydrazine] $5 \cdot 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$)

En tenant compte de la stœchiométrie 2 :1 (hydrazine) de la réaction, le rendement de dérivation peut être calculé de la façon suivante :

$$\text{rendement de complexation} = \frac{n(DAB)_{\text{initiale}} - n(DAB)_{\text{finale}}}{2 \cdot n(\text{hydrazine})_{\text{initiale}}}$$

Le rendement pour cette réaction de complexation est 98 ± 2 %. Le résultat est obtenu sur 3 analyses. La réaction est donc quantitative sous réserve d'être en excès de DAB.

La courbe d'étalonnage du composé dérivé DAB-Hydrazine est classiquement déterminée par la mesure de l'absorbance ($\lambda_{\text{max}} = 396$ nm) de ce composé en fonction de sa concentration en solution (Figure 36).

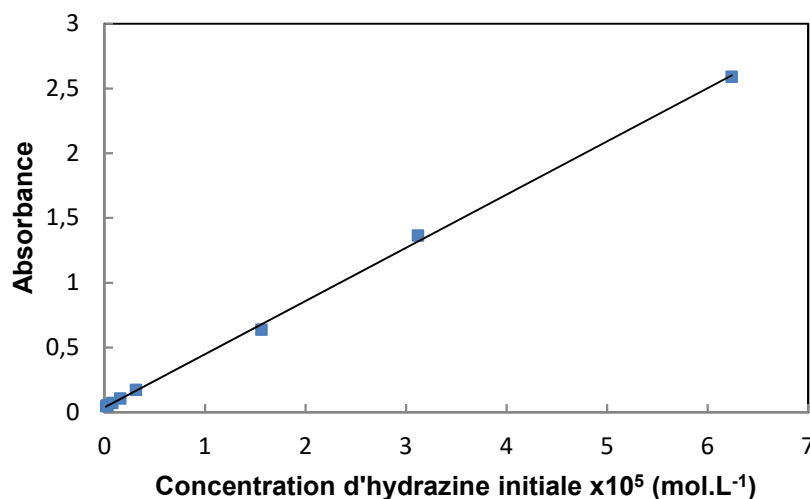


Figure 36 : Courbe d'étalonnage du composé DAB-Hydrazine

Le coefficient d'extinction molaire (ϵ) du composé dérivé DAB-hydrazine est calculé à partir de la loi de Beer-Lambert, $A = \epsilon lc$, avec ϵ le coefficient d'extinction molaire (L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$), l , le trajet optique (cm), c , la concentration du composé dérivé (mol.L $^{-1}$) et A , l'absorbance (UA). La valeur du coefficient d'extinction molaire à 41052 ± 10 L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$ ($\lambda = 396$ nm).

A partir de la courbe d'étalonnage et du rendement de complexation, il est maintenant possible de déterminer les limites de détection et de quantification (loi de Student inverse) de l'hydrazine qui sont respectivement de $LD = 0,019 \text{ mg.L}^{-1}$ et $LQ = 0,063 \text{ mg.L}^{-1}$.

1.1.2 Séparation et quantification de l'hydrazine par HPLC

Après la réaction de dérivation, le DAB et le composé dérivé DAB-Hydrazine sont séparés par chromatographie en phase inverse en milieu (Acétonitrile/eau). Le chromatogramme obtenu est présenté Figure 37. On observe 2 pics bien distincts à $t_r = 5,8 \text{ min}$ et à $t_r = 13,5 \text{ min}$, attribués respectivement au DAB (résiduel après dérivation) et au composé dérivé DAB-Hydrazine.

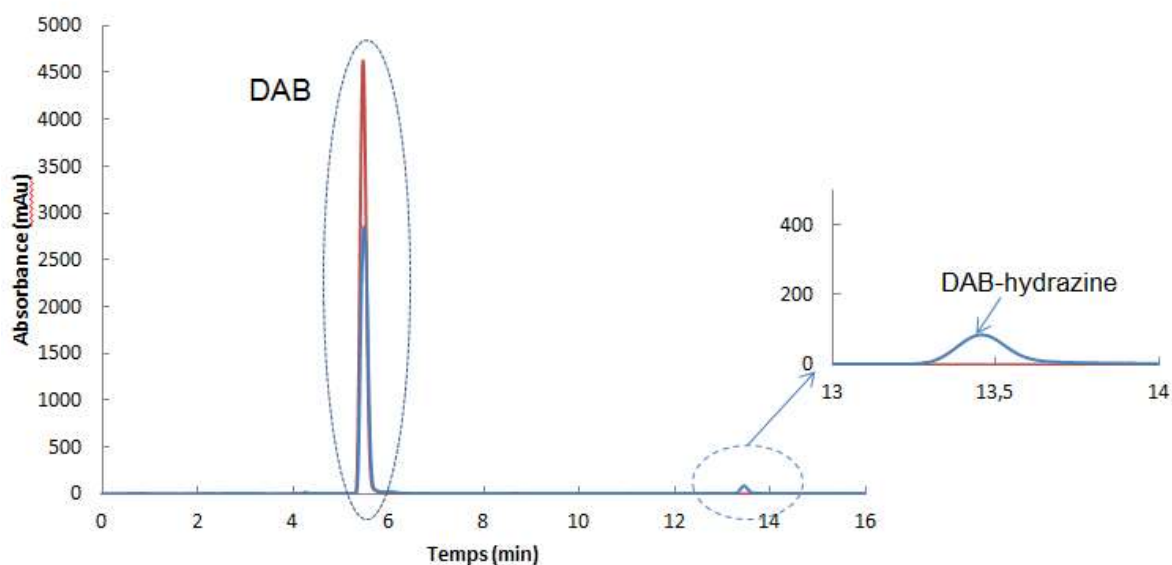


Figure 37 : Effet de la dérivation de l'hydrazine par le DAB avec le chromatogramme avant (rouge) et après (bleu) dérivation (Acétonitrile/eau : 85/15 (% volume), débit : 1 mL.min^{-1})

Le composé ainsi séparé peut être collecté et analysé par d'autres techniques.

En conclusion, cette étude a permis de proposer une méthode d'analyse de l'hydrazine fondée sur une réaction de dérivation avec le p-diméthylaminobenzaldéhyde, composé chromophore permettant une quantification par spectrophotométrie UV-Visible. Les limites de détection et de quantification de l'hydrazine ont été déterminées et sont inférieures aux concentrations attendues dans l'effluents. L'identification et la quantification de l'hydrazine pourront donc être directement réalisées sur l'effluent brut.

1.2 Développement du protocole d'analyse pour l'EDTA

Pour la quantification de l'EDTA, deux approches analytiques ont été explorées : une approche directe par chromatographie ionique et détection spectrophotométrique de l'EDTA (séparation/collection) et une approche indirecte par spectrophotométrie UV-visible après complexation de l'EDTA par le Fe(III) (quantification dans l'effluent brut).

1.2.1 Quantification directe de l'EDTA

Le protocole a été construit sur la base des deux points suivants :

- L'EDTA est une molécule qui présente quatre fonctions carboxyliques. Suivant le pH de la solution, la déprotonation successive des groupes fonctionnels conduit à une espèce chargée EDTA^{4-} qui est donc très fortement retenue par les résines échangeuse d'ion utilisées pour la séparation des autres espèces anioniques d'intérêt (méthanoate, éthanoate,). Ceci empêche donc une séparation commune de l'ensemble des acides carboxyliques.
- L'EDTA peut être directement analysé par spectrophotométrie UV-visible du fait de la présence d'amine dans la molécule. En effet, pour ces groupements, le transfert d'un électron du doublet n à un niveau σ^* est attendu en milieu basique. Cette transition donnerait une bande d'intensité relativement faible, $\log(\epsilon) = 3,5$, située à environ 190 nm [TAN, 1953].

1.2.1.1 Analyse spectrophotométrique directe

Pour l'EDTA, 6 valeurs de pKa sont données dans la littérature (pKa1 = 0.0; pKa2 = 1.5; pKa3 = 2.0; pKa4 = 2.69; pKa5 = 6.13; pKa6 = 10.37); quatre sont associées aux fonctions carboxyliques et deux aux fonctions amines. Dans le domaine de pH classiquement étudié, la première amine (pKa=0) n'est jamais protonée, contrairement à la seconde amine (pKa=10,28) qui est protonée quand le pH est inférieur au pKa.

Les groupements amine devraient permettre une analyse par spectrophotométrie UV-Visible. En effet, la transition électronique du doublet de l'amine de type $n \rightarrow \sigma^*$, n'est possible que lorsque l'amine est sous forme neutre, c'est-à-dire en milieu basique dans le cas de l'EDTA. Le pKa des acides conjugués des amines aliphatiques se situant entre 9 et 11 (amines tertiaires (N-R_3) tels que la triméthylamine (pKa = 9,80) est aux alentours de 10) [CHE, 2015].

Un spectre d'absorption est donc attendu en milieu basique. Ceci est illustré à la Figure 38.

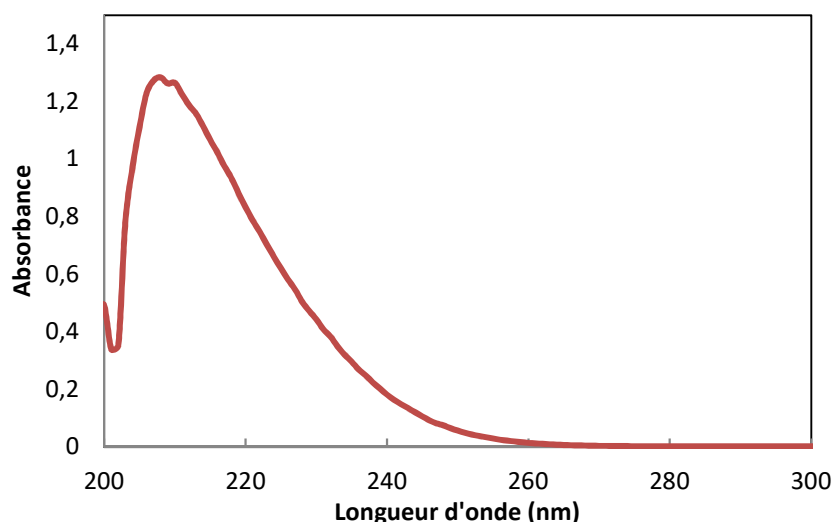


Figure 38 : Spectre d'absorption UV-visible de l'EDTA ($[\text{EDTA}] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; pH 11,48)

L'absorbance mesurée à 207 nm correspondrait donc à la transition $n \rightarrow \sigma^*$ qui est possible que si l'amine est déprotonnée.

L'augmentation de l'absorbance à 207 nm en fonction du pH est illustrée dans la Figure 39. Au-delà de pH=11, aucune variation significative n'est observée. On se trouve donc dans les conditions où l'amine de l'EDTA se trouve sous forme neutre. On peut ainsi calculer le coefficient d'extinction molaire (ϵ) à 207 nm qui est de $4266 \pm 8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, caractéristique de la transition $n \rightarrow \sigma^*$.

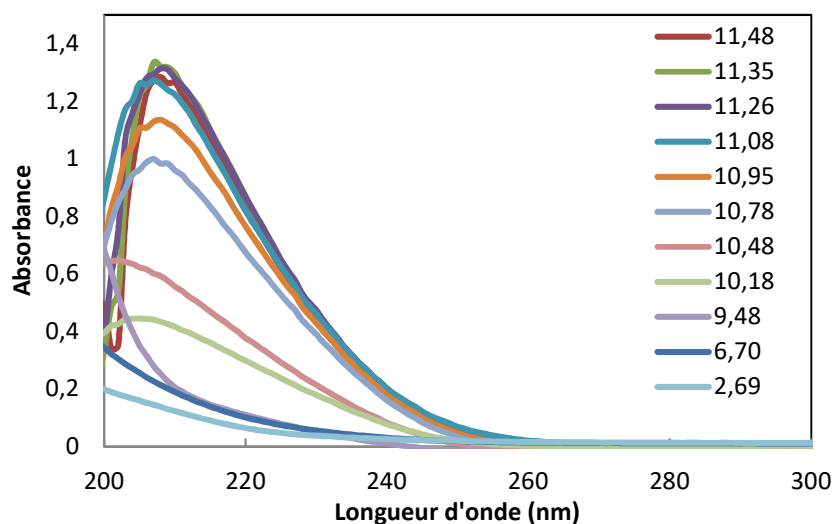


Figure 39 : Spectre d'absorption UV-visible de l'EDTA ($[\text{EDTA}] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) pour différents pH

En dessous de pH=11, la diminution de l'absorbance est expliquée par la protonation d'une amine de l'EDTA. Connaissant ϵ , on peut donc calculer à partir de l'absorbance mesurée la quantité d'EDTA sous forme neutre en fonction du pH (Figure 40).

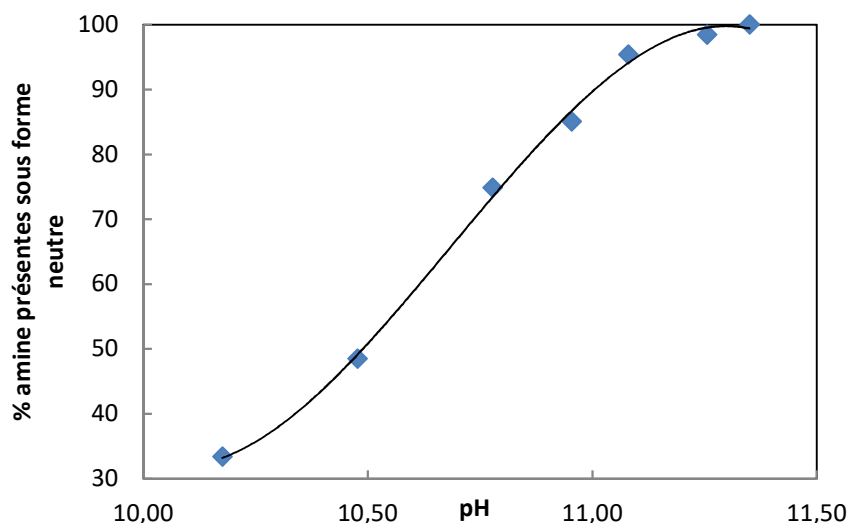


Figure 40 : Evolution du pourcentage d'amine sous forme neutre en fonction du pH dans la molécule d'EDTA et son modèle (moindres carrés)

A partir de ces résultats, il est possible d'ajuster les points expérimentaux à l'aide d'une méthode (modèle des moindres carrés) afin de déterminer la valeur du pKa de la fonction amine considérée. La valeur obtenue est $10,4 \pm 0,2$ ce qui est en accord avec d'une part, la valeur attendue pour une fonction amine conjuguée [SAN, 2007 ; CHE, 2015] et d'autre part,

avec la valeur de 10,28 de l'EDTA. Ce résultat valide également l'hypothèse de la transition $n \rightarrow \sigma^*$ attendue. Une analyse directe de l'EDTA par spectrophotométrie UV-visible est donc envisageable en milieu basique.

1.2.1.1 *Séparation de l'EDTA par chromatographie ionique*

Sur la base de ces informations, une analyse par chromatographie ionique a été réalisée en milieu NaOH (40 Mm ; pH=12,6) sur une colonne échangeuse d'anion (AS 16 IC column) couplée à un détecteur spectrophotométrique UV-Visible. Les paramètres utilisés sont indiquées dans le chapitre II (cf.2.1.2). Le chromatogramme obtenu pour une concentration d'EDTA de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est présenté à la Figure 41. Une espèce caractérisée par un temps de rétention à 5,3 min est observée. Le spectre d'absorption associé correspond à celui obtenu précédemment et valide l'identification de la molécule d'EDTA.

Il est maintenant possible de réaliser une courbe d'étalonnage de l'EDTA en milieu basique.

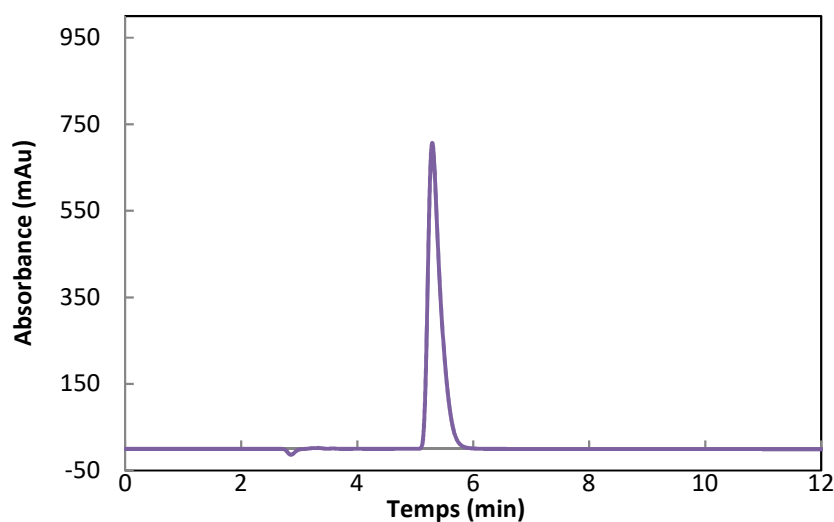


Figure 41 : Chromatogramme de l'EDTA ($[\text{EDTA}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) obtenu après séparation sur colonne échangeuse d'anion et détection spectrophotométrique UV-Vis. Eluant : NaOH 40 mM

Une gamme de concentration en EDTA variant de $5 \cdot 10^{-4}$ à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a été étudiée et l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration est donnée à la Figure 42.

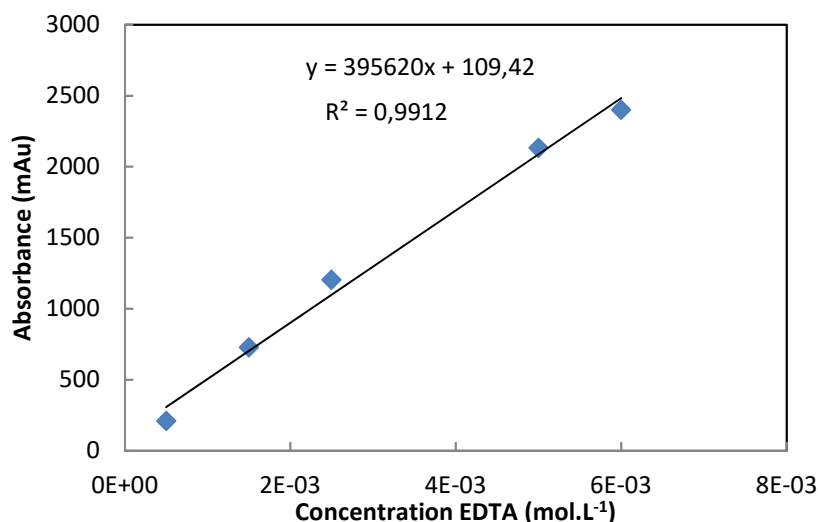


Figure 42 : Evolution de la concentration en EDTA en fonction de l'absorbance

Le coefficient d'extinction molaire déterminé est de $396 \pm 12 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Dans ce cas, le mode dynamique ne permet pas de quantifier de faibles concentrations contrairement au mode statique (mesure réalisée dans une cuve en quartz).

Les limites de détection et de quantification de l'EDTA ont été calculées par la loi de Student inverse et sont respectivement égale à $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($122,2 \text{ mg.L}^{-1}$) et $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (soit $409,6 \text{ mg.L}^{-1}$).

La faible intensité de la transition électronique de l'amine de l'EDTA engendre une réponse spectrale peu intense et donc une limite de détection élevée. La quantité d'EDTA au sein de l'effluent brut étant aux alentours d'une dizaine de mg.L^{-1} , une analyse directe n'est pas possible. Une autre approche a donc été testée sur la base de données de la littérature [BHA, 1979].

1.2.2 Quantification du complexe Fe(III)-EDTA par spectrophotométrie UV-Visible

La méthode testée repose sur la formation d'un complexe EDTA/Fe(III) qui absorbe dans l'UV-visible à 256 nm [GER, 1990].

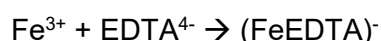
Préalablement à la mise en œuvre de cette méthode un travail exploratoire de modélisation, à l'aide du code géochimique PhreeqC (PhreeqC Interactive 3.3), a été réalisé afin d'évaluer de potentielles interférences métalliques. En effet, dans ce milieu, les ions métalliques présents peuvent entrer en compétition avec le Fe(III) pour la complexation de l'EDTA. La complexation de l'EDTA avec le lithium et le nickel a déjà été observée dans ces effluents [BEA, 2014].

Les constantes de formations de différents complexes métal-EDTA utilisées pour la modélisation sont reportées dans le Tableau 24. Les métaux utilisés sont ceux susceptibles d'être retrouvés dans les effluents liquides [HAR, 2015].

Tableau 24 : Constantes de formation des différents complexes d'EDTA avec les cations à 25°C [REI, 1963]

Ion	Log K _f	Ion	Log K _f	Ion	Log K _f
Li ⁺	2,95	Fe ²⁺	14,30	Mn ²⁺	13,89
Na ⁺	1,86	Co ²⁺	16,45	Al ³⁺	16,4
K ⁺	0,8	Ni ²⁺	18,4	Sr ²⁺	8,72
Mg ²⁺	8,79	Cu ²⁺	18,78	Ag ⁺	7,2
Ca ²⁺	10,65	Fe ³⁺	25,1	Zn ²⁺	16,50

On peut aisément noter que le complexe le plus fort est obtenu avec le Fe (III) dont l'équation de complexation est la suivante :



Un premier calcul a été réalisé au pH des effluents KER (pH=6,5) pour un domaine de concentration d'EDTA variant de 0,1.10⁻⁴ mol.L⁻¹ à 1,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹, gamme de concentration attendue dans ses effluents. Le rapport initial [Fe(III)]/[EDTA] varie de 6,66 à 100. Les résultats sont donnés au Tableau 25.

Tableau 25 : Quantité de complexe (en mol) obtenue en fonction de la quantité d'EDTA initialement introduite (en mol). Calcul réalisé avec Phreeqc. [Fe(III)] = 10⁻³ mol.L⁻¹

Nombre de mol EDTA.10 ⁻⁴	Nombre de mol Fe(EDTA) ⁻ .10 ⁻⁴	Rapport %
0,1	0,09523	95,23
0,25	0,2381	95,24
0,5	0,4761	95,22
1	0,9522	95,22
1,5	1,428	95,20

La formation du complexe est observée dans les mêmes proportions (95%) sur toute la gamme de concentration utilisée. Les 5% restants correspondent à d'autres formes de complexes Fe-EDTA tel que Fe(OH)₂EDTA²⁻. La complexation est donc efficace et peut être réalisée a priori de manière directe sans concentration préalable de l'effluent et sans modification de pH.

Un second calcul a été réalisé à partir d'un milieu contenant des cations compétiteurs afin de simuler au mieux un effluent KER. Dans la littérature, la concentration maximale totale des métaux (zinc, cuivre, manganèse, nickel, chrome, fer, aluminium) retrouvée dans l'ouvrage des rejets principaux est de 10⁻⁶ mol.L⁻¹ [HAR, 2015]. Ne connaissant pas la distribution des concentrations relatives aux différents métaux, le cuivre, dont la constante de complexation est la plus élevée, a été choisi pour la simulation Tableau 26 avec la concentration maximale attendue.

Tableau 26 : Concentrations utilisées pour la simulation d'un effluent liquide issu d'un CNPE

pH (solution)	6,5
Température (°C)	20
Concentration Fe (III) (mol.L ⁻¹)	1.10 ⁻³
Concentration EDTA (mol.L ⁻¹)	1.10 ⁻⁴
Concentration Cuivre (mol.L ⁻¹)	1.10 ⁻⁶

La répartition des espèces complexées obtenue par calcul, est reportée au Tableau 27.

Tableau 27 : Spéciation des espèces Métaux-EDTA réalisée à partir de Phreeqc 3.3

Espèces	Molalité
EDTA	1,000.10⁻⁴
Fe(EDTA) ⁻	9,428.10 ⁻⁵
Cu(EDTA) ²⁻	9,402.10 ⁻⁷

Ces calculs montrent qu'après l'ajout du Fe(III), l'espèce majoritairement formée est le complexe Fe(EDTA)⁻ avec une proportion légèrement supérieure à 94%. Ce résultat est en accord avec le rendement de complexation calculé expérimentalement (97±2%) Ce résultat indique qu'une analyse directe dans l'effluent est donc réalisable.

Néanmoins, il est important de noter que, le spectre du Fe(III) non complexé est très proche de celui du complexe (Fe-EDTA), il est donc difficile de calculer la contribution du Fe(III) seuls lors de l'analyse (Figure 43).

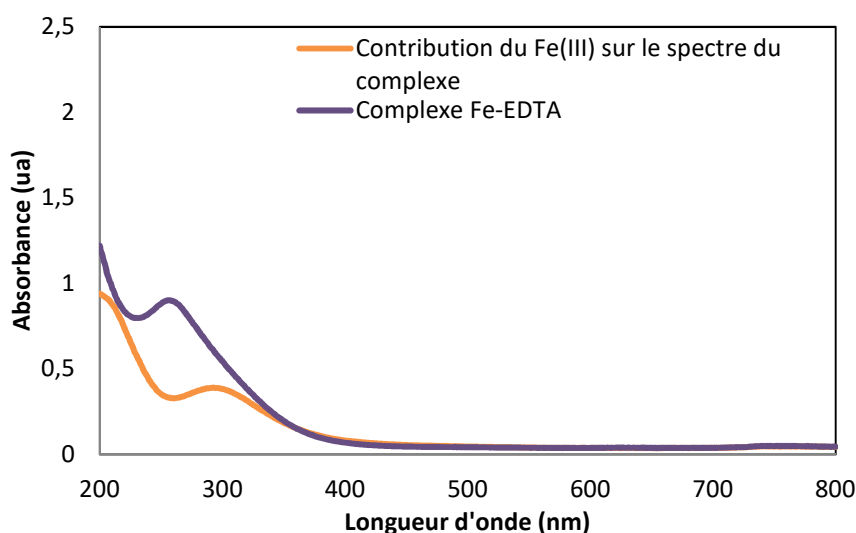


Figure 43 : Comparaison des spectres d'absorption du Fe(III) et du complexe Fe-EDTA

Pour le calcul du rendement il faut donc se placer en excès de Fe(III) et quantifier la formation du complexe en suivant la diminution du pic caractéristique du Fer libre. Dans ces conditions, la contribution du pic lié au complexe peut être négligée.

Le rendement de complexation est calculé de la manière suivante :

$$\text{rendement de complexation} = \frac{n(\text{Fe(III)})_{\text{initiale}} - n(\text{Fe(III)})_{\text{finale}}}{n(\text{EDTA})_{\text{initiale}}}$$

Le rendement calculé est de $97 \pm 2\%$, ce qui est en accord avec la simulation où on attend 95 % du complexe $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$.

Connaissant le rendement de complexation, il est possible de déterminer le coefficient d'extinction molaire du complexe par spectrophotométrie UV-visible. Le rendement étant, aux incertitudes près, proche de 100%, un rapport stœchiométrique $\text{Fe(III)}/\text{EDTA}$ de 1:1 est appliqué pour l'ensemble des analyses réalisées. Cela a permis de s'exempter de la contribution du spectre du Fe(III) seul. Pour résumer, dans un premier temps, l'expérience est réalisée en présence d'un excès de Fe . Une première quantification de l'EDTA peut ainsi être faite en suivant le spectre du Fe . Cette valeur est ensuite utilisée pour fixer un mélange stœchiométrique 1:1 ($\text{Fe(III)}:\text{EDTA}$) et valider la quantité prévue en suivant cette fois-ci le spectre du complexe.

Le coefficient d'extinction molaire est mesuré à partir de l'absorbance mesurée du complexe $\text{Fe}(\text{EDTA})^-$ en fonction de la concentration en EDTA initiale en considérant un rendement de complexation de 97%. Ce qui permet d'obtenir la courbe de calibration suivante (Figure 44).

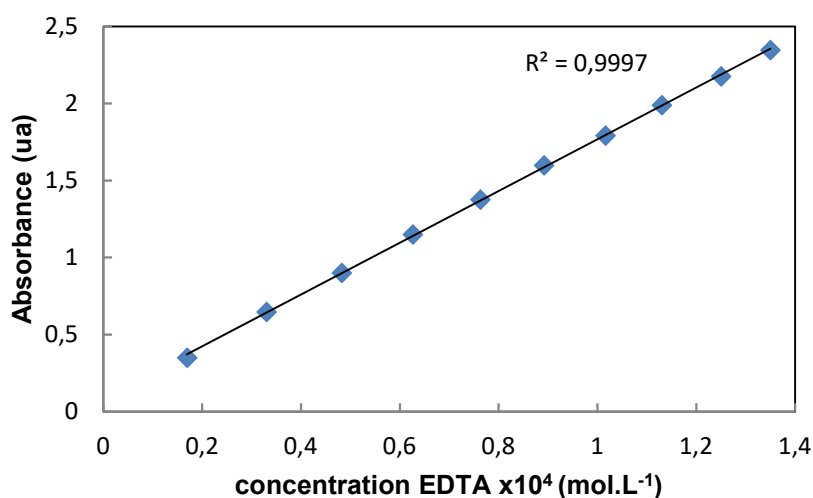


Figure 44 : Courbe du calibration du complexe FeEDTA^- en fonction de la concentration d'EDTA ($[\text{Fe(III)}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

L'obtention d'une droite ($R^2 = 0,9997$) confirme bien que le rendement de complexation est constant sur la gamme de concentrations d'EDTA étudiée. Le coefficient d'extinction molaire du complexe FeEDTA^- est alors égal à $16788 \pm 42 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Les limites de détection et de quantification de l'EDTA ont été déterminées à partir de la loi de Student inverse et sont respectivement égale à $\text{LD} = 0,017 \text{ mg.L}^{-1}$ et $\text{LQ} = 0,052 \text{ mg.L}^{-1}$.

1.2.3 Conclusion

Deux méthodes ont été évaluées pour doser l'EDTA par spectrophotométrie UV-visible.

La première est une méthode directe et se focalise sur la transition électronique de type $n \rightarrow \sigma^*$ d'une des fonctions amine. Néanmoins, cette méthode ne peut être appliquée qu'à $\text{pH} > 11$ à partir duquel la fonction amine concernée se déprotonne ($\text{pK}_a = 10,4$). Par contre, du fait de la « faible intensité » de la transition électronique, les limites de quantification et de détection sont relativement élevées, de l'ordre de la centaine de mg.L^{-1} . La sensibilité de cette analyse n'est donc pas suffisante pour quantifier l'EDTA dans l'échantillon d'effluent brut. L'analyse de l'EDTA en milieu basique a cependant permis de développer une méthode de séparation/concentration de l'EDTA par chromatographie qui pourra être utilisée pour la mesure du tritium et carbone 14 potentiellement liés à cette molécule (cf 4.3).

La seconde méthode est une méthode indirecte basée sur une étape de complexation préalable afin de former un complexe dont la réponse spectrophotométrique est la plus intense. Le Fe(III) a été choisi.

1.3 Bilan

1.3.1 Résultats

Les méthodes choisies et testées ainsi que l'ensemble des limites de détection et de quantification déterminées pour les molécules organiques d'intérêt de cette étude sont reportées Tableau 28.

Tableau 28 : Limites de détection et de quantification des molécules organiques

	Détection	LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Rdt de complexation
Ethanoate	CI	29	96	/	/
Méthanoate	CI	23	77	/	/
Morpholine	CI	13	45	/	/
EDTA- Fe(III)	Spectrophotométrique UV-Vis	17	52	16788 ± 42	$97 \pm 2\%$
EDTA	CI/spectrophotométrie UV-Vis	122.10^3	410.10^3		
Hydrazine- DAB	CPI*/Spectrophotométrique UV-Vis	19	63	41052 ± 10	$98 \pm 2\%$

*CPI : Chromatographie en phase inverse ; CI : Chromatographie ionique

Compte tenu des quantités attendues, une analyse directe sur le condensat, obtenu après séparation de la phase eau des molécules organiques, est envisageable en combinant trois types d'analyse : Chromatographie ionique (morpholine, éthanoate et méthanoate), analyse directe par spectrophotométrie après ajout de Fe(III) (EDTA) et par CPI-spectrophotométrie (Hydrazine).

Une étude complémentaire est cependant nécessaire sur le condensat pour l'analyse du méthanoate. Une étape de préconcentration est utilisée afin de pallier des problèmes de sensibilité de la technique CI.

2 Caractérisation chimique de l'effluent liquide brut

Une approche étape par étape a été suivie. Dans un premier temps, les méthodes préalablement testées ont été appliquées pour l'identification et la quantification des molécules organiques attendues. En présence de composés détectés mais non identifiés par chromatographie ionique, un travail d'identification a été réalisé à partir de solution étalon ayant les mêmes temps de rétention. Enfin, un travail complémentaire d'identification des amines par spectrométrie de masse (ESI-MS) a été réalisé afin de valider l'identification par chromatographie.

2.1 Identification et quantification des molécules organiques

2.1.1 Identification des amines et acides carboxyliques par Chromatographie ionique

Un premier travail par chromatographie ionique a été réalisé sur les échantillons de Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015, échantillons prélevés sur le CNPE de Chinon sur la période février et mars 2015.

Les résultats obtenus en mode « cation » (identification des composés aminés) sont présentés respectivement aux Figure 45 et Figure 46. Pour chaque analyse, 100 μ L d'effluent brut sont injectés et 3 répétitions sont réalisées.

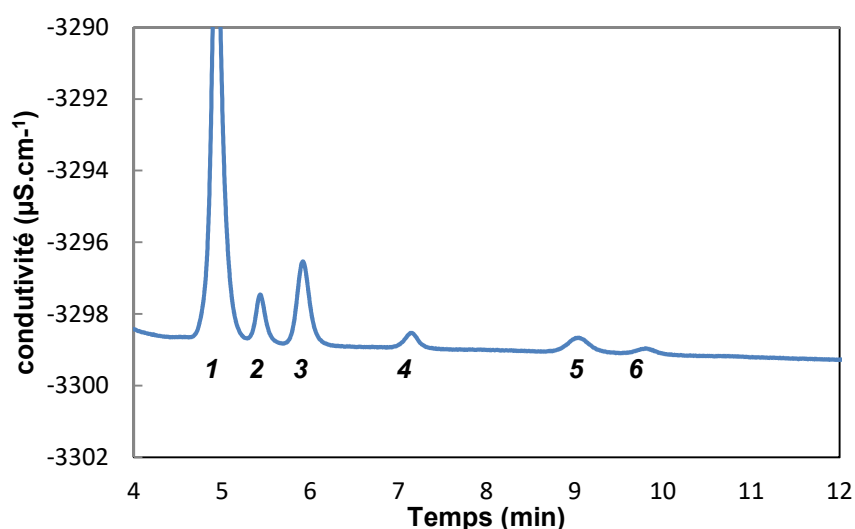


Figure 45 : Analyse par CI des espèces cationiques présentes dans l'échantillon Chinon_Février_2015

Pour l'analyse des espèces cationiques, le chromatogramme de l'échantillon Chinon_Février_2015 présente 6 composés dont les temps de rétention se situent entre 4,9 et 9,8 min.

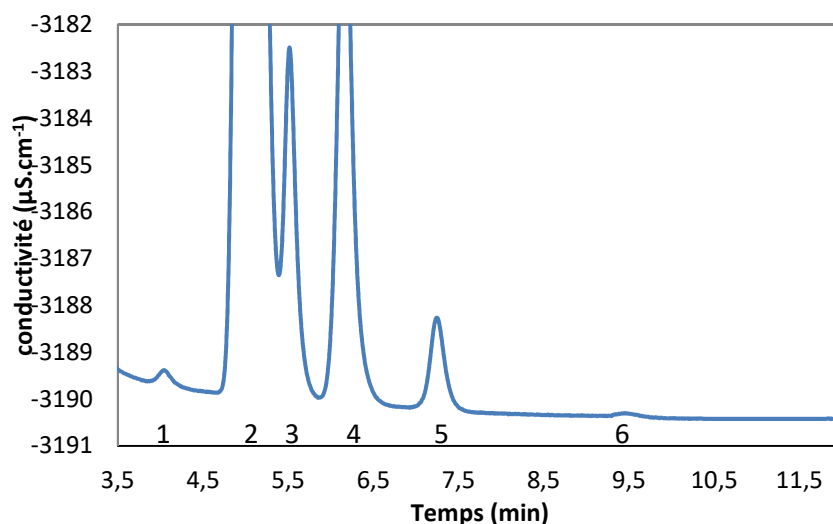


Figure 46 Analyse par CI des espèces cationiques présentes dans l'échantillon Chinon_Mars_2015

De même, pour l'échantillon Chinon_Mars_2015, 6 composés, présentant des temps de rétention entre 4,0 et 9,6 min, ont été observés.

La comparaison de ces chromatogrammes avec ceux obtenus pour des solutions étalons des molécules d'intérêt (morpholine et diméthylamine) a permis l'identification de la morpholine dans les deux échantillons (composé n°6). Par contre, la diméthylamine n'a été identifiée que sur l'échantillon de Chinon_février_2015 (composé n°5).

La concentration de ces composés a été déterminée à partir des courbes d'étalonnage et reportée dans les Tableau 29 et Tableau 30.

Il apparait aussi que pour les composés inconnus, quatre semblent être communs aux deux échantillons.

Tableau 29 : Identification et quantification des composés cationiques Chinon_Février_2015

Tr (min)	Identification	Concentration (mg.L ⁻¹)
1 4,9	/	
2 5,4	/	
3 5,9	/	
4 7,1	/	
5 9,0	Diméthylamine	1,45 ± 0,06
6 9,8	Morpholine	0,80 ± 0,04

Tableau 30 : Identification et quantification des composés cationiques Chinon_Mars_2015

Tr (min)	Identification	Concentration (mg.L ⁻¹)
1 4,0	/	
2 4,9	/	
3 5,5	/	
4 6,1	/	
5 7,2	/	
6 9,5	Morpholine	0,007 ± 0,001

La concentration obtenue pour la morpholine est cohérente avec la gamme de concentration attendue au sein des effluents liquides KER (données EDF).

Les résultats obtenus en mode « anion » (identification des acides carboxyliques) sont présentés aux Figure 47 et Figure 48.

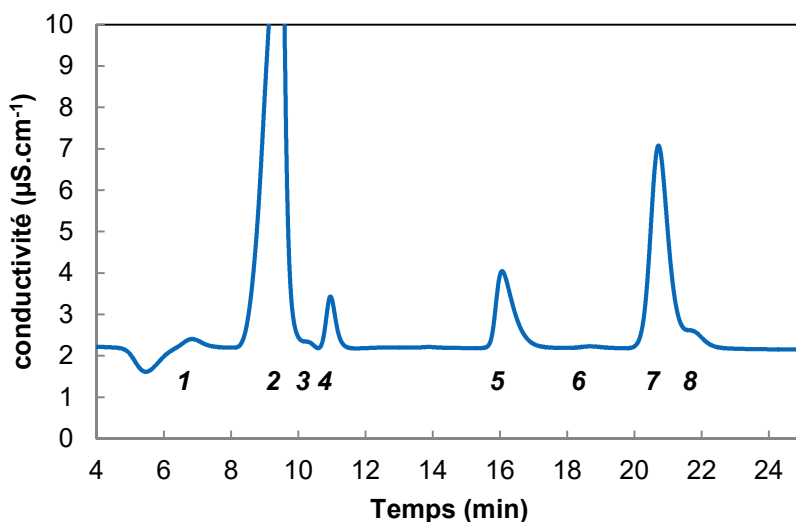


Figure 47 : Analyse par CI des espèces anioniques présentes dans l'échantillon Chinon_Février_2015

L'analyse de l'échantillon Chinon_Février_2015 présente 8 composés dont les temps de rétention se situent entre 6,9 à 21,7 min.

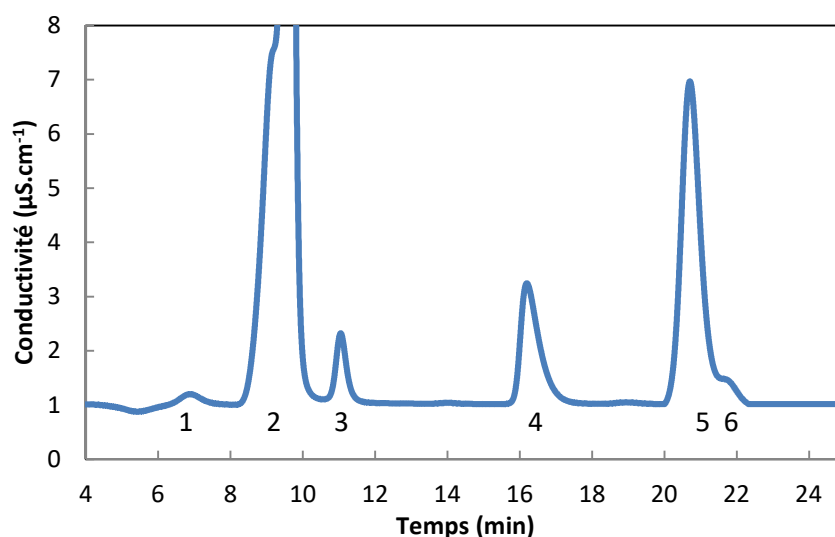


Figure 48 : Analyse par CI des espèces anioniques présentes dans l'échantillon Chinon_Mars_2015

Pour l'échantillon Chinon_Mars_2015, 6 composés dont les temps de rétention se situent entre 6,9 à 21,5 min ont été observés.

Comme pour les espèces cationiques, les temps de rétention ont été comparés à ceux de solutions étalons des molécules d'intérêt (méthanoate, éthanoate, oxalate, malonate).

L'identification et la quantification des composés d'intérêt sont reportées dans les Tableau 31 et Tableau 32.

Tableau 31 : Identification et quantification des composés anioniques Chinon_Février_2015

Tr (min)	Identification	Concentration (mg.L ⁻¹)
1 6,8	/	
2 8,9	/	
3 10,2	/	
4 10,9	/	
5 16,0	/	
6 18,6	Malonate	0,044 ± 0,002
7 20,7	/	
8 21,7	Oxalate	0,60 ± 0,03

Tableau 32 : Identification et quantification des composés anioniques Chinon_Mars_2015

Tr (min)	Identification	Concentration (mg.L ⁻¹)
1 6,8	/	
2 8,9	/	
3 10,9	/	
4 16,0	/	
5 20,7	/	
6 21,5	Oxalate	0,44 ± 0,02

L'analyse par chromatographie ionique a donc permis d'identifier, selon les échantillons, les molécules organiques d'intérêt suivantes :

- Chinon_Février_2015 : **morpholine, diméthylamine, malonate et oxalate**
- Chinon_Mars_2015 : **morpholine et oxalate**

Néanmoins, 10 composés (6 anioniques + 4 cationiques) restent à identifier dans l'échantillon de Chinon_Février_2015 et également 10 composés (5 anioniques + 5 cationiques) dans l'échantillon Chinon_Mars_2015.

2.1.2 Identification de l'hydrazine par spectrophotométrie UV-visible

L'identification de l'hydrazine a été réalisée sur l'échantillon Chinon_Février_2015. L'hydrazine a été analysée par CPI-détection spectrophotométrique après complexation avec le DAB. Le chromatogramme et le spectre associé sont présentés les Figure 49 et Figure 50.

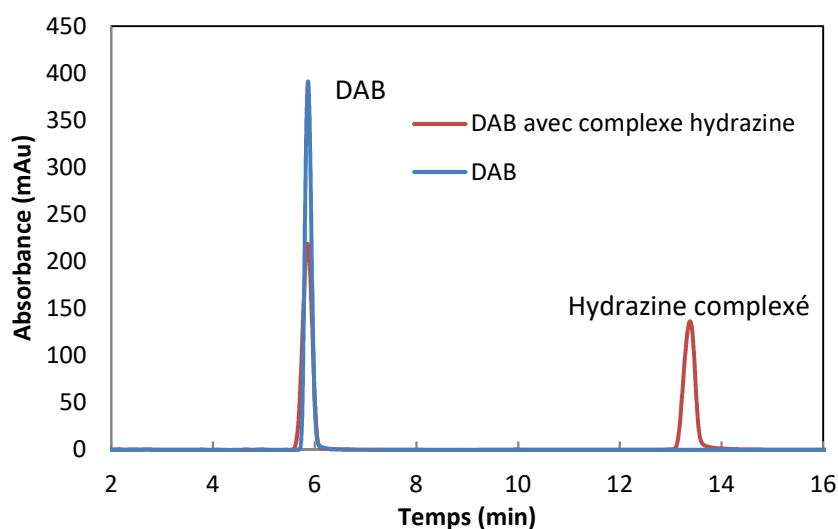


Figure 49 : Identification de l'hydrazine sur l'échantillon Chinon_février_2015, composé dérivé (en rouge)

Deux pics sont effectivement observés à des temps de rétention similaires à ceux obtenus à partir de composés purs. Preuve que la méthode d'analyse mise au point est bien applicable à un effluent brut de composition chimique complexe.

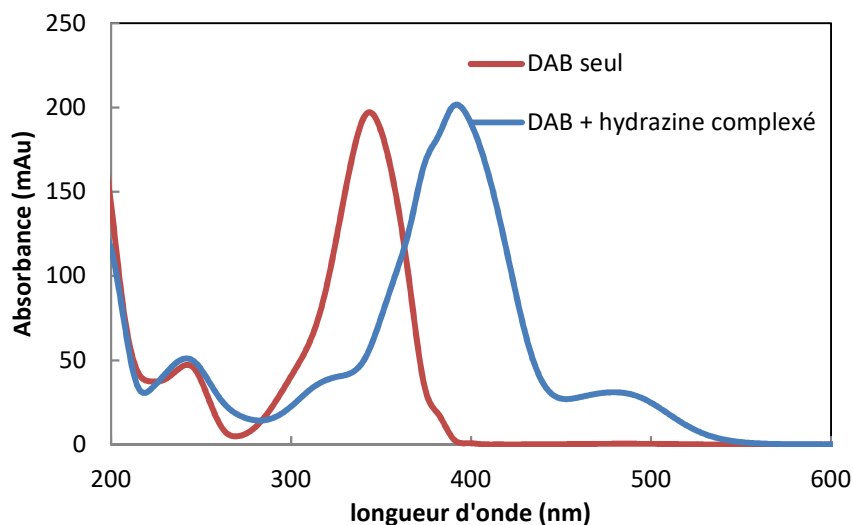


Figure 50 : Analyse spectrophotométrique UV-Vis de l'échantillon Chinon_février_2015

Le spectre obtenu est similaire à celui de la Figure 34 (hydrazine seule). Il permet donc de confirmer la présence de l'hydrazine dans l'échantillon brut. La concentration d'hydrazine, calculée à partir de la courbe d'étalonnage, est de $0,16 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$. Cette concentration est cohérente avec les données EDF qui indiquent une concentration en hydrazine d'environ $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

2.1.3 Identification de l'EDTA par spectrophotométrie UV-visible

L'analyse de l'EDTA est réalisée par spectrophotométrie UV-Visible, après complexation avec Fe(III).

Comme expliqué précédemment (cf 1.2.2), le spectre de Fe(III) est proche de celui du complexe Fe-EDTA.

Une première analyse a donc été réalisée en se plaçant en large excès de Fe(III) ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) pour que la contribution du spectre du complexe soit négligeable. Cela a permis de calculer le nombre de moles utilisé lors de la complexation par comparaison avec le spectre du Fe(III) seul à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avant complexation. Une seconde analyse est donc ensuite effectuée en injectant la quantité de Fe(III) utilisée pour la complexation afin d'obtenir un spectre du complexe Fe-EDTA exempté de la contribution du spectre du Fe(III) (Figure 51).

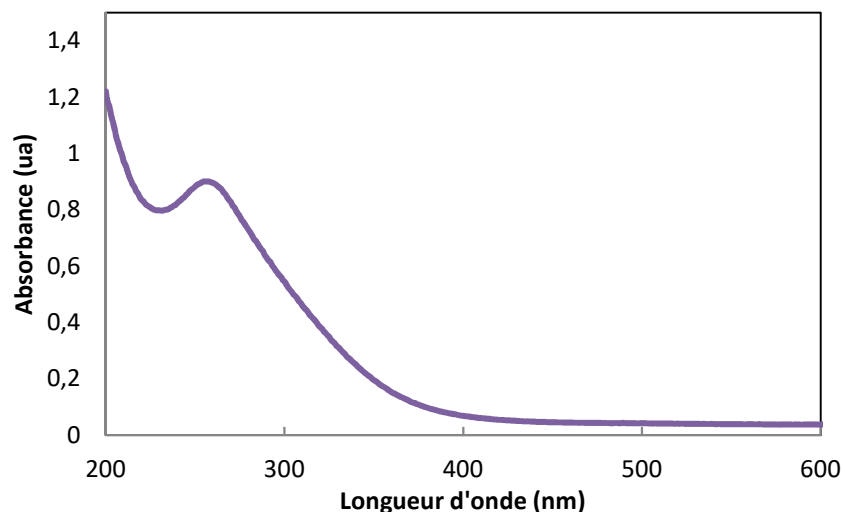


Figure 51 : Spectre UV-visible du complexe FeEDTA⁻ après complexation sur l'échantillon Chinon_Février_2015

L'analyse confirme la présence du complexe EDTA-Fe(III).

Un calcul PhreeqC a été réalisée en tenant compte des nouvelles identifications réalisées sur l'échantillon. Les calculs montrent que le rendement de complexation (94%) reste inchangé entre les deux milieux (étalons et effluent liquide). L'influence des cations (majeurs et mineurs) est négligeable.

La concentration de l'EDTA dans l'échantillon Chinon_Février_2015, déterminée, à partir des courbes de calibration est de $10,2 \pm 0,6$ mg/L.

Les molécules organiques attendues (hydrazine et EDTA) ont été identifiées et quantifiées (Tableau 33) par les trois méthodes préalablement développées/testées (cf partie 1.1).

Tableau 33 : Quantification des molécules organiques identifiées par analyse spectrophotométrique

Concentration (mg.L ⁻¹)	Chinon_Février_2015	Chinon_Mars_2015
Hydrazine	$0,16 \pm 0,01$	< LD
EDTA	$10,2 \pm 0,6$	$13,9 \pm 0,8$

La méthode de chromatographie ionique couplée à une détection conductimétrique indique la présence d'autres composés qui n'ont pas été identifiés. La présence de composés inorganiques est évaluée dans la partie suivante.

2.2 Identification des ions inorganiques

Dans les effluents liquides, la présence d'ions majeurs tel que l'ammonium, le lithium, le calcium, sodium ou encore potassium est avérée [HAR, 2015]. L'identification a été réalisée classiquement par comparaison des temps de rétention avec des solutions étalons. Les chromatogrammes et temps de rétention de ces étalons sont présentés en Annexe 9.

Pour l'échantillon Chinon_Février_2015, les résultats sont reportés aux Tableau 34 et Tableau 35.

Tableau 34 : Identification et quantification des composés anioniques Chinon_Février_2015

Tr (min)	Identification	Concentration (mg.L ⁻¹)
1 6,8	Fluor	0,3 ± 0,01
2 8,9	Chlorure	2,7 ± 0,1
3 10,2	?	
4 10,9	Nitrite	0,3 ± 0,01
5 16,0	Nitrate	0,7 ± 0,03
7 20,7	Sulfate	1,5 ± 0,1

Tableau 35 : Identification et quantification des composés cationiques Chinon_Février_2015

Tr (min)	Identification	Concentration (mg.L ⁻¹)
1 4,9	Sodium	4,4 ± 0,2
2 5,4	Ammonium	0,1 ± 0,01
3 5,9	Calcium	0,7 ± 0,03
4 7,1	Potassium	0,3 ± 0,01

Pour l'échantillon de Chinon_Mars_2015, les résultats sont reportés aux Tableau 36 et Tableau 37.

Tableau 36 : Identification et quantification des composés anioniques Chinon_Mars_2015

Tr (min)	Identification	Concentration (mg.L ⁻¹)
1 6,8	Fluor	0,05 ± 0,01
2 8,9	Chlorure	3,25 ± 0,07
3 10,9	Nitrite	0,34 ± 0,01
4 16,0	Nitrate	0,89 ± 0,03
5 20,7	Sulfate	1,91 ± 0,05

Tableau 37 : Identification et quantification des composés cationiques Chinon_Mars_2015

Tr (min)	Identification	Concentration (mg.L ⁻¹)
1 4,0	Lithium	0,81 ± 0,03
2 4,9	Sodium	37,2 ± 1,1
3 5,5	Ammonium	0,49 ± 0,02
4 6,1	Calcium	3,6 ± 0,2
5 7,2	Potassium	2,25 ± 0,07

Le sulfate, le chlorure et le sodium sont des impuretés issues de la station de production d'eau déminéralisée. Les nitrates et les nitrites sont présents dans les eaux d'exhaures des salles des machines où ils se forment par oxygénation des produits azotés contenus dans ces eaux, notamment de l'ammoniaque. La présence de calcium est due au prélèvement de l'eau dans les cours d'eau pour le refroidissement des tours de refroidissement .[HAR, 2015].

A ce stade, il reste donc 1 composé inorganique anionique à identifier

2.2.1 Validation des composés identifiés

2.2.1.1 Composé identifié par chromatographie ionique

Afin de confirmer la présence de ces composés inorganiques, une analyse complémentaire a été réalisée en changeant les conditions d'analyse. La diminution de la concentration de l'éluant, ici d'un facteur 4 (acide nitrique 2,5 mmol.L⁻¹/acide oxalique 0,5 mmol.L⁻¹), conduit à une modification de la réponse des différentes espèces selon leur affinité pour la phase stationnaire (Tableau 38 et Tableau 39).

Par exemple, le lithium, le sodium et le potassium ont une même charge ; la modification des conditions d'élution va conduire à une augmentation du temps de rétention d'un facteur 2,05, 2,4 et 2,8 pour respectivement Li, Na et K. Cette différence est caractéristique de la taille de l'ion.

Tableau 38 : Temps de rétention des composés inorganiques analysés (CI) [HNO₃] : 10 mM ; [C₂O₄] : 2 mM (conditions de l'étude)

Tr (min)	Identification
4,0	Lithium
4,9	Sodium
5,5	Magnésium
6,1	Calcium
7,2	Potassium

Tableau 39 : Temps de rétention des composés inorganiques analysés (CI) [HNO₃] : 2,5 mM ; [C₂O₄] : 0,5 mM (analyse complémentaire)

Tr (min)	Identification
8,2	Lithium
11,8	Sodium
20,1	Potassium
37,0	Magnésium
51,8	Calcium

La diminution de la concentration de l'éluant conduit à une augmentation des temps de rétention des espèces. En effet, comme la quantité en ions dans l'éluant est plus faible, la compétition avec le composé d'intérêt sera moins importante et donc le temps de rétention plus important.

Cela permet notamment une séparation plus nette des composés sodium et magnésium qui avaient des temps de rétention très proches dans les conditions d'élution les plus « concentrées ». La comparaison des temps de rétention des étalons entre les deux analyses à différentes concentrations a permis de confirmer la présence des cations majeurs identifiés au sein de l'échantillon.

La même approche a été suivie pour l'analyse des composés organiques cationiques (morpholine) mais aussi pour les composés anioniques inorganiques (fluorure, chlorure, nitrate, nitrite, sulfate). De la même façon, les temps de rétention des solutions étalons analysés avec le changement d'éluant ont permis la confirmation de la première identification.

2.2.1.2 *Analyse des amines par spectrométrie de masse*

Afin de valider l'identification des amines (morpholine et diméthylamine), la technique de spectrométrie de masse ESI-MS a été utilisée. Le protocole qui a été suivi pour l'analyse comporte 4 étapes :

- Séparation et collection de l'amine par chromatographie ionique.
- Complexation avec le chlorure de dansyl ; cette étape permet d'une part, la formation d'un composé dansylé détectable par spectrophotométrie UV-visible et d'autre part l'augmentation du poids moléculaire du composé pour l'analyse par spectrométrie de masse.
- Séparation et collection de l'amine dansylée par chromatographie de partage (détection spectrophotométrique) ; en plus de l'isolation et de la concentration du composé, cette étape permet de réaliser le changement de milieu (acétonitrile/eau) indispensable à l'analyse par ESI-MS. Un solvant organique est en effet nécessaire afin d'optimiser l'ionisation dans la chambre d'ionisation.

- Analyse par ESI-MS.

Les deux amines, diméthylamine et morpholine ont ainsi été collectées après séparation par CI puis complexées séparément avec le chlorure de dansyl pour obtenir les composés suivant :

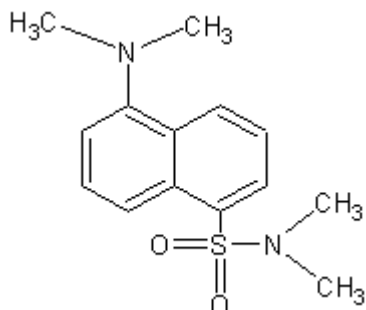


Figure 52 : Diméthylamine dansylée

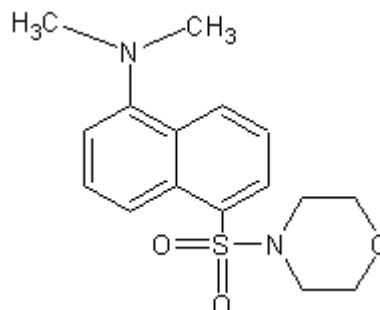


Figure 53 : Morpholine dansylée

Le Tableau 40 indique le rapport masse/charge (m/z) des composés chromophores qui ont été analysés par ESI-MS avec un mode d'ionisation positif. L'identification des composés est réalisée sur la base du pic moléculaire protoné $[M-H]^+$. Les spectres sont reportés en Annexe 10.

Tableau 40 : Données expérimentales de l'analyse par spectrométrie de masse (ionisation : electrospray)

Molécule		Masse théorique	m/z détectés
Chlorure de dansyl (DNS-Cl)	$C_{12}H_{12}ClNO_2S$	270,5247	270,0344
Morpholine dansylé	$C_{16}H_{20}N_2O_3S$	321,0650	321,1259
Diméthylamine dansylé	$C_{14}H_{18}N_2O_2S$	279,0784	279,1132

L'adéquation des masses (m/z) des amines dansylées, détectées lors de l'analyse ESI-MS, avec les masses théoriques, confirme l'identification première effectuée par chromatographie ionique. Cette technique ne permet pas d'obtenir la quantification des composés car elle ne donne que l'intensité relative des pics.

2.2.2 Analyse des ions inorganiques par ICP-MS

Une analyse ICP-MS (scan) a été effectuée sur l'échantillon Chinon_février_2015 afin de confirmer par une autre technique l'identification des ions inorganiques. Le scan correspond à une analyse semi-quantitative. Pour chaque élément, un nombre de coups est donné. Les résultats sont donc traités en fonction de la valeur du bruit de fond. Si le nombre de coups est supérieur à 5 fois le bruit de fond, il est possible de confirmer la présence de cet élément au sein de l'échantillon (Tableau 41).

Tableau 41 : Nombre de coups mesurés par ICP-MS en fonction du bruit de fond

Elément	Nombre de coups mesurés	Bruit de fond mesuré	Rapport : Nombre de coups/BdF
Li	24703	0	24703
B	30328206	5668	5350
Na	82401395	155655	529
Mg	1774855	16014	110
K	14609299	8900711	1,7
Ca	439479	76236	5,8
Fe	31591842	38039317	0,8
Ni	4418	500	8,8

L'analyse par ICP-MS a permis de confirmer la présence de Li, Na, Mg, Ca et Ni dans l'échantillon. Cependant du fait de la dilution importante (100 fois) de l'échantillon avant analyse, il n'est pas possible de conclure sur la présence ou non des autres éléments. Cette analyse par ICP-MS a également permis d'identifier un nouvel élément présent au sein de l'effluent, le bore. Ce dernier provient de l'ajout d'acide borique dans le circuit primaire, servant de modérateur neutronique. Le protocole utilisé dans cette étude n'est pas adapté pour la quantification du bore (borate BO_3^{3-}) par chromatographie ionique. C'est néanmoins possible avec un couple colonne/éluant différent [MET, 2016].

Afin de quantifier cet élément, une courbe d'étalonnage a été réalisée par ICP-MS. La concentration obtenue de $41,8 \pm 0,9$ mg.L⁻¹ correspond à la concentration en bore injectée lors du fonctionnement normal d'un REP (cf. 4.1.1).

2.2.3 Identification du composé inconnu n°3 (anionique)

2.2.3.1 Analyse par ICP-MS

Afin de compléter l'analyse de l'échantillon Chinon_Février_2015, une analyse par ICP-MS a été réalisée sur la fraction collectée correspondant au composé anionique n°3 (CI) (Tableau 42).

Tableau 42 : Analyse multi-élémentaire du composé anionique n°3 (ICP-MS)

	Concentration corrigée (µg.L ⁻¹)	Incertitude élargie (95%)	Incertitude relative(%)	Limite de quantification (µg.L ⁻¹)
Titane	1,4	1,2	85,7	0,134
Chrome	<LQ	0,65	43,0	0,162
Manganèse	<LQ	0,42	107,7	0,106
Fer	<LQ	4,4	46,3	1,114
Cobalt	<LQ	0,45	264,7	0,115
Nickel	<LQ	0,55	90,2	0,138
Cuivre	2,11	0,3	14,2	0,07
Zinc	14,2	5,1	35,9	1,285
Strontium	4,37	0,43	9,8	0,100
Barium	4,31	0,44	10,2	0,102

Le cuivre, zinc, strontium, barium et titane sont les 5 éléments quantifiés au sein du composé collecté. Ces éléments sont sous forme cationique et ne peuvent donc pas être présents dans la fraction anionique. Au vu des faibles concentrations (<20 µg.L⁻¹), il s'agit d'une faible contamination de la fraction lors de la collection. On ne retrouve donc pas d'espèce inorganique détectable en quantité importante par ICP-MS dans la fraction collectée correspondant au composé anionique n°3.

2.3 Bilan

Les analyses par les techniques de chromatographie (ionique et de partage) ont permis d'identifier 6 des 8 molécules organiques ciblées : morpholine, diméthylamine, hydrazine, malonate, oxalate et EDTA. Le méthanoate et l'éthanoate n'ont pas été identifiés lors de la première analyse. Les concentrations attendues dans les effluents pour le méthanoate et l'éthanoate sont proches ou inférieures aux limites de détection. Une étape de préconcentration est donc nécessaire pour identifier ce composé. L'absence d'éthanoate est cohérente avec l'absence de lessivage des générateurs de vapeurs durant le mois de février 2015 (donnée EDF).

Les concentrations de l'ensemble des molécules identifiées sont reportées aux Tableau 43 et Tableau 44.

Tableau 43 : Identification et quantification des composés de l'analyse Chinon_Février_2015

Tr (min)	Identification	Concentration (mg.L ⁻¹)
Analyse CI/DC : Cation		
1 4,9	Sodium	4,4 ± 0,2
2 5,4	Ammonium	0,12 ± 0,01
3 5,9	Calcium	0,73 ± 0,03
4 7,1	Potassium	0,31 ± 0,01
5 9,0	Diméthylamine	1,45 ± 0,06
6 9,8	Morpholine	0,80 ± 0,04
Analyse CI/DC : Anion		
1 6,8	Fluorure	0,30 ± 0,01
2 8,9	Chlorure	2,7 ± 0,1
3 10,2	?	
4 10,9	Nitrite	0,30 ± 0,01
5 16,0	Nitrate	0,73 ± 0,03
6 18,6	Malonate	0,044 ± 0,002
7 20,7	Sulfate	1,5 ± 0,1
8 21,7	Oxalate	0,60 ± 0,03
Analyse HPLC/DAD		
	EDTA	10,2 ± 0,6
	Hydrazine	0,16 ± 0,01

Tableau 44 : Identification et quantification des composés de l'analyse anionique Chinon_Mars_2015

Tr (min)	Identification	Concentration (mg.L ⁻¹)
1 4,0	Lithium	0,81 ± 0,03
2 4,9	Sodium	37,2 ± 1,1
3 5,5	Ammonium	0,49 ± 0,02
4 6,1	Calcium	3,6 ± 0,2
5 7,2	Potassium	2,25 ± 0,07
6 9,5	Morpholine	0,007 ± 0,001
Analyse HPLC/DAD		
	EDTA	13,9 ± 0,8

Un composé, détecté en CI mode anion reste encore à être identifié. Au paragraphe suivant, une estimation haute de sa concentration sera donnée (par calcul) afin d'estimer sa contribution dans le bilan de carbone organique.

2.4 Bilan carbone organique total

A partir de l'ensemble des valeurs des concentrations des molécules organiques déterminées dans le paragraphe précédent, il est possible de calculer la concentration en carbone total dans les échantillons (Tableau 45). Ce calcul est effectué à partir de la formule brute de chacune des molécules et de leur concentration.

Tableau 45 : Calcul de la quantité de carbone organique par molécule et bilan carbone organique total attribuable aux composés identifiés dans les effluents

Concentration(mgC.L ⁻¹)	MM (g.mol ⁻¹)	Chinon Février 2015	Chinon Mars 2015
Morpholine (C ₄ H ₉ NO)	87,1	0,44 ± 0,02	(3,8 ± 0,5).10 ⁻⁴
Diméthylamine (C ₂ H ₇ N)	45,1	0,75 ± 0,03	/
Oxalate (C ₂ O ₄)	88,0	0,16 ± 0,01	0,11 ± 0,005
Malonate (C ₃ HO ₄)	101,0	0,019 ± 0,002	/
EDTA (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈)	292,2	4,2 ± 0,2	5,7 ± 0,4
Total		5,6 ± 0,5	5,8 ± 0,9

Dans l'échantillon Chinon_Février_2015 il y a donc 5,6 ± 0,5 mg de carbone.L⁻¹ identifié et 76% de ce carbone provient de l'EDTA. De la même manière pour l'échantillon de Mars 2015, plus de 98% des 5,8 mg de carbone.L⁻¹ est associé à l'EDTA. La comparaison avec la quantité initiale de carbone et celle mesurée par chromatographie est indiquée dans le Tableau 46.

Tableau 46 : Comparaison du bilan carbone organique total issu des analyses chromatographiques avec les résultats COT (analyse COT réalisée sur effluent KER brut du laboratoire de EDF-Chinon)

mg de carbone.L ⁻¹	Chinon Février 2015	Chinon Mars 2015
COT effluent KER	6,3 ± 0,6	8,6 ± 3,1
COT identifié	5,6 ± 0,5	5,8 ± 0,9

Le pourcentage de carbone organique identifié par chromatographie représente **(89 ± 11)%** et **(67 ± 26) %** pour Chinon_février_2015 et Chinon_Mars_2015 respectivement. L'incertitude élevée sur ces valeurs provient essentiellement du manque de sensibilité de l'analyse réalisée par COT-mètre sur les échantillons bruts.

Pour ce qui concerne le composé anionique non identifié, il est possible d'obtenir une estimation de sa concentration en considérant la sensibilité des autres composés identifiés (Tableau 47). La sensibilité correspond au coefficient de réponse du détecteur pour un composé donné :

$$Q_i = K_i \times A_i(\text{ou } H_i)$$

Avec,

Q_i : quantité d'espèce i traversant la cellule du détecteur (mg.L^{-1})

K_i : coefficient de réponse

$A_i(\text{ou } H_i)$: l'aire mesurée (ou la hauteur) pour l'espèce i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)

Plus la valeur de sensibilité est importante plus la réponse de l'appareil sera bonne, et plus la limite de détection sera basse.

Tableau 47 : Détermination de la sensibilité des composés anioniques analysés par chromatographie ionique

Tr (min)	Identification	Hauteur (H_i)	Concentration (Q_i)	Sensibilité (K_i)
6,8	Fluorure	0,2	$0,3 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,02$
8,9	Chlorure	17,2	$2,7 \pm 0,1$	$6,37 \pm 0,24$
10,2	?	0,08		
10,9	Nitrite	1,0	$0,3 \pm 0,01$	$3,33 \pm 0,11$
16,0	Nitrate	1,5	$0,7 \pm 0,03$	$2,14 \pm 0,09$
18,6	Malonate	0,04	$0,044 \pm 0,002$	$0,90 \pm 0,04$
20,7	Sulfate	4,8	$1,5 \pm 0,1$	$3,20 \pm 0,21$
21,7	Oxalate	0,4	$0,6 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,03$

Pour l'estimation de la concentration minimale et maximale du composé non identifié, la sensibilité la plus haute et la plus basse ont été utilisées, soit 6,37 et 0,67 respectivement.

$$\text{Concentration (max ou min)} = \frac{\text{hauteur du pic}}{\text{sensibilité (min ou max)}}$$

Les concentrations calculées sont présentées dans le Tableau 48.

Tableau 48 : Estimation de la concentration du composé anionique inconnu sur la base de la sensibilité des composés identifiés

	Concentration max ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentration min ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Composé anionique n°3	120 ± 4	$12,6 \pm 0,1$

Si le composé anionique n°3 est une molécule organique, la concentration maximale estimée correspond à $1,9 \pm 0,1\%$ de la quantité totale en carbone organique. La concentration n'aura donc pas un grand impact sur le calcul du COT identifié par chromatographie. D'autre part, une analyse complémentaire en COT a été réalisée directement sur la fraction collectée du composé n°3. Le résultat obtenu est inférieur à la limite de quantification de l'appareil ($\sim 1\text{mgC.L}^{-1}$), ce qui reste cohérent avec l'estimation réalisée.

3 Caractéristiques de l'effluent liquide après préconcentration (condensat)

L'objectif de cette étape est de préconcentrer l'effluent liquide par évaporation de la fraction d'eau tritiée afin d'identifier les molécules attendues non mesurables dans l'effluent brut. Pour rappel, les limites de détection déterminées par CI pour l'analyse des acides carboxyliques sont supérieures à certaines concentrations attendues au sein des effluents liquides bruts.

Les échantillons Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015 ont été distillés successivement 3 fois. Le condensat final est repris dans 5 mL d'eau Ultra Pure afin de réaliser l'ensemble de la caractérisation (chimique et radioisotopique).

3.1 Identification des composés

3.1.1 Analyse par Chromatographie ionique (mode cation)

Les analyses chromatographiques du condensat issus des deux échantillons Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015 sont présentées sur les Figure 54 et Figure 55.

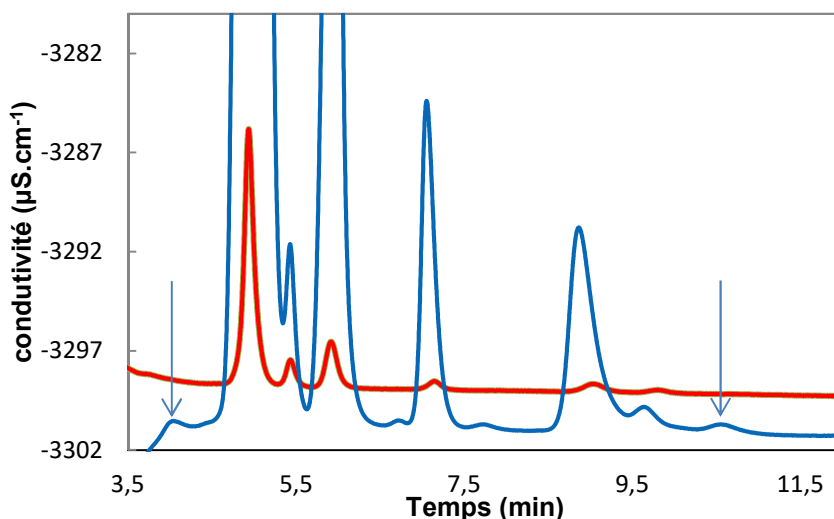


Figure 54 : Effet de la distillation sous pression réduite sur le chromatogramme de Chinon_Février_2015 (analyse des cations) échantillon brut (rouge) et condensat (bleu)

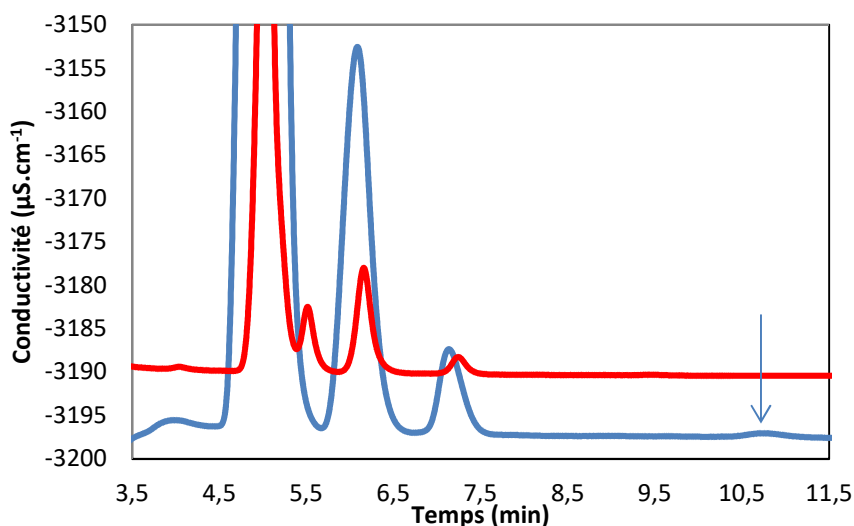


Figure 55 : Effet de la distillation sous pression réduite sur le chromatogramme de Chinon_Mars_2015 (analyse des cations) échantillon brut (rouge) et condensat (bleu)

Cette analyse permet de détecter la présence de deux nouveaux composés (identifiés par une flèche sur les chromatogrammes) à $t_r=4,0$ min et $t_r=10,5$ min.

Par comparaison avec les solutions étalons, le premier composé correspond au lithium. Ce résultat est cohérent avec l'état de l'art puisque de la lithine est injectée dans le circuit primaire afin de maîtriser le pH en neutralisant l'acide borique et d'atteindre le pH de moindre corrosion du circuit primaire exigé dans les spécifications chimiques du circuit primaire.

Le temps de rétention du composé cationique de 10,5 min est cohérent avec ceux des amines. L'existence d'un nouveau composé aminé est donc envisageable.

Le protocole suivi pour l'identification de ce composé a été le même que celui qui a été utilisé pour confirmer la présence de la morpholine et de la diméthylamine. Le nouveau composé a ainsi été collecté après séparation par chromatographie ionique puis dérivé à l'aide du chlorure de dansyl. Une analyse du composé dérivé a été effectuée par chromatographie de partage en phase inverse (Figure 56).

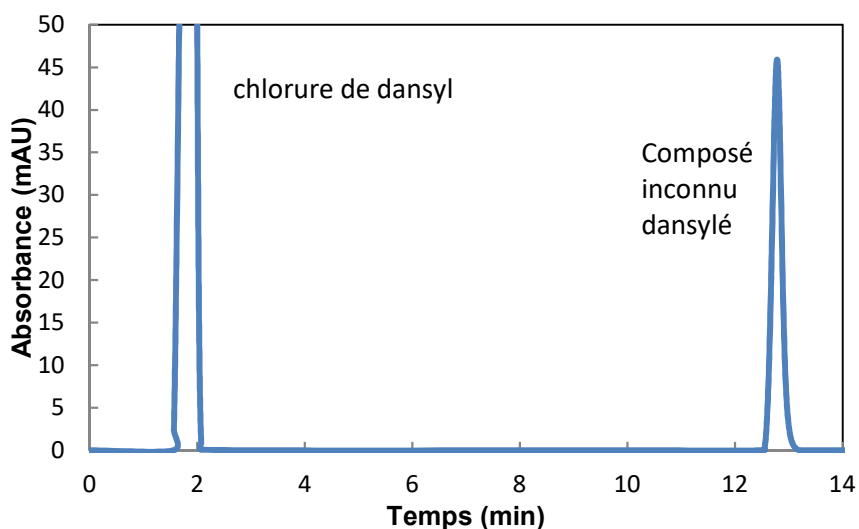


Figure 56 : Mise en évidence par chromatographie de partage en phase inverse d'un nouveau composé aminé (après complexation avec le chlorure de dansyl)

La formation d'un composé dansylé à partir du composé inconnue renforce l'hypothèse selon laquelle ce dernier serait une amine primaire ou secondaire [FOU, 2007].

Ce composé a été collecté (après séparation par HPLC/DAD) et ensuite analysé par spectrométrie de masse (ESI-MS) après complexation avec le chlorure de dansyl. Ne connaissant pas le composé et donc le rendement de complexation, le chlorure de dansyl a été introduit largement en excès (facteur 10). L'analyse par ESI-MS n'a pas conduit à identifier ce composé inconnu (absence de pic autre que celui du chlorure de dansyl). Le résultat de l'analyse par ESI-MS étant exprimé en abondance relative¹⁸, il est donc possible que la concentration de chlorure de dansyl ait été beaucoup trop élevée pour permettre l'observation du composé amine-dansylé recherché.

Une analyse plus détaillée du spectre de l'amine dansylé enregistré a été effectuée afin de caractériser l'amine présente.

Pour chaque composé aminé complexé, un spectre différent est observé. Cette différence est marquée par le déplacement plus ou moins important correspondant à l'amine dansylé.

Dans le cas du composé inconnu, le déplacement $\Delta\lambda$ (nm) se trouve entre celui de la morpholine et celui de la diméthylamine. Ces dernières étant des amines secondaires, le composé inconnu pourrait être également une amine secondaire. Cependant, il n'est pas possible d'émettre une hypothèse sur la masse molaire du composé inconnu, en effet l'évolution du déplacement vers les hautes énergies n'est pas corrélée à une augmentation de la masse molaire des composés.

3.1.2 Analyse par Chromatographie ionique (mode anion)

Les analyses chromatographiques du condensat issus des deux échantillons Chinon_Mars_2015 et Chinon_Février_2015 sont présentées sur les Figure 57 et Figure 58.

¹⁸ Abondance relative : exprimé en pourcentage, elle se base sur l'ion le plus abondant de l'analyse

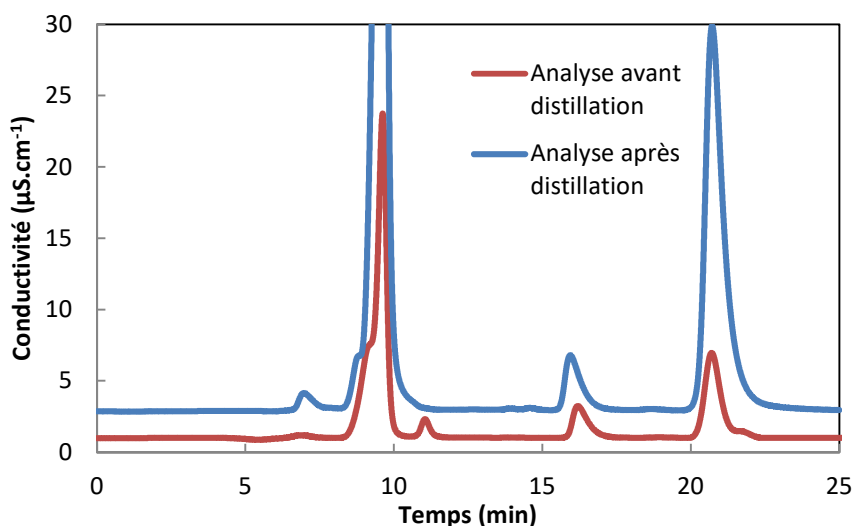


Figure 57 : Effet de la distillation sous pression réduite sur le chromatogramme de Chinon_Mars_2015 (analyse des anion) échantillon brut (rouge) et condensat (bleu)

Sur le chromatogramme du condensat, l'absence de nouveau composé est mise en évidence.

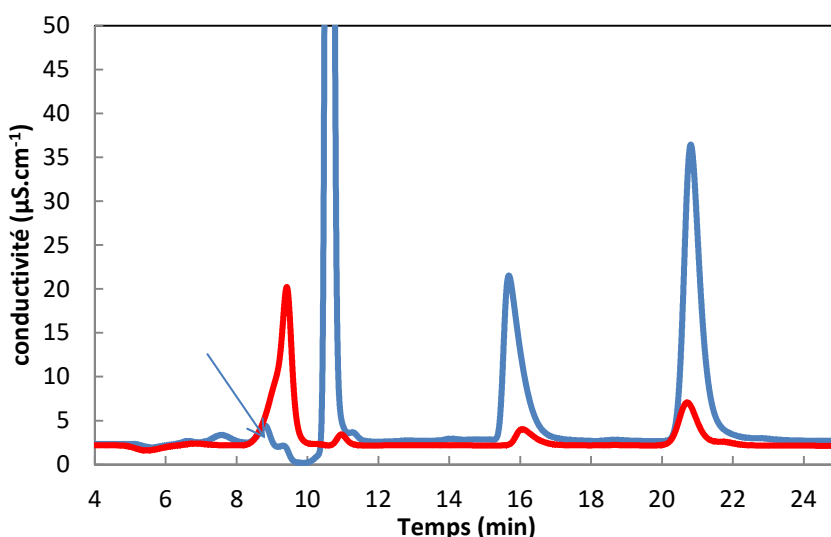


Figure 58 : Effet de la distillation sous pression réduite sur le chromatogramme de Chinon_Février_2015 (analyse des anions) échantillon brut (rouge) et condensat (bleu)

Par contre, cette étape de préconcentration a permis l'identification d'un nouveau composé (identifié par une flèche sur le chromatogramme) sur l'échantillon Chinon_Février_2015 avec un temps de rétention de 7,7 min.

La comparaison avec les solutions étalons a permis d'associer ce composé à du méthanoate, composé provenant de la dégradation en température de la morpholine [MOE, 2015].

3.1.3 Bilan

La distillation sous pression réduite des échantillons a permis de mettre en évidence la présence de trois nouveaux composés. Deux d'entre eux (méthanoate et lithium) ont été identifiés par comparaison avec les temps de rétention de solutions étalons. Pour ce qui

concerne le troisième composé, son identification formelle n'a pu être réalisée, néanmoins, l'hypothèse que ce soit une amine secondaire a été émise.

Les concentrations de lithium et de méthanoate dans le condensat de Chinon_Février_2015 ont été déterminées et sont égales à :

- Lithium : $0,53 \pm 0,03 \text{ mg.L}^{-1}$
- Méthanoate : $0,82 \pm 0,05 \text{ mg.L}^{-1}$

Cependant, pour le méthanoate, il n'est pas possible de remonter à la concentration dans l'effluent liquide brut ne connaissant pas le facteur de concentration. L'unique estimation possible correspond à la limite de détection ($0,023 \text{ mg.L}^{-1}$).

Pour le composé inconnu, il est possible d'estimer la concentration dans le condensat, puis dans l'échantillon brut à l'aide de la sensibilité des autres composés identifiés. Une estimation haute a été réalisée à partir du composé quantifié ayant la sensibilité la plus basse (0,67) (Tableau 49).

Enfin, afin d'évaluer l'impact potentiel de ce composé sur le bilan du carbone organique total, la quantité de carbone contenue dans ce composé a été estimée à 45% sur la base du contenu moyen en carbone dans les autres molécules organiques de cette étude.

Tableau 49 : Estimation haute des concentrations du composé inconnu dans l'effluent liquide brut

	Concentration effluent liquide ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentration effluent liquide ($\mu\text{g de carbone.L}^{-1}$)
Composé inconnu cation	85 ± 2	40 ± 1

Cette estimation ne dépasserait pas 0,9% de la quantité initiale de l'échantillon Chinon_Février_2015.

3.2 Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats d'identification et de quantification des molécules organiques présentes dans les effluents de Chinon sont présentés. L'objectif final est de pouvoir faire un bilan en matière organique par rapport à la quantité de carbone total déterminée par COT mètre (soit $6,3 \pm 0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ et $8,6 \pm 3,1 \text{ mg.L}^{-1}$) pour les échantillons respectivement prélevés en février et mars 2015.

Les différentes analyses réalisées ont permis de :

- Identifier et quantifier les molécules organiques présentes au sein des deux échantillons Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars 2015.
- Etablir un bilan de carbone organique total
- Réaliser une étude comparative entre deux effluents liquides pris à deux périodes différentes.

Sur l'ensemble des 8 molécules ciblées, 7 ont été identifiées (morpholine, diméthylamine, oxalate, méthanoate, malonate, hydrazine et EDTA). L'éthanoate n'a pas été identifié ni sur l'échantillon de février ni sur celui de mars. Pour le prélèvement de février, l'absence

d'éthanoate est cohérente avec l'absence de lessivage des générateurs de vapeur à cette période. Le pourcentage de carbone organique identifié par chromatographie est de $(89 \pm 11)\%$ pour Chinon_Février_2015 avec 76 % associé à l'EDTA et de $(67 \pm 26)\%$ pour Chinon_Mars_2015 avec 98% associé à l'EDTA. Compte tenu des incertitudes importantes, il est difficile à ce stade d'envisager des molécules organiques présentes dans l'effluent et non attendues en quantité importante.

4 Quantification des différentes formes de tritium et carbone 14

La question à laquelle cette partie répond est la quantification de la radioactivité (^3H et ^{14}C) potentiellement associée aux molécules organiques identifiées dans le paragraphe précédent. Dans un premier temps, les fractions de matière organique et inorganique marquées par le tritium et/ou le carbone 14 seront déterminées. Une analyse plus fine caractérisant le type de molécule organique marquée est réalisée dans une deuxième partie après séparation et collection des fractions. Une mesure de tritium et carbone 14 total est également réalisée afin d'obtenir les bilans d'activité.

4.1 Quantification du tritium sous formes inorganique et organique

L'eau tritiée est la forme de tritium dont la contribution attendue est la plus importante. La quantification de la fraction HTO peut être effectuée, lors des analyses réalisées par CI, en mesurant l'activité contenue dans les fractions correspondants aux volumes morts tant en mode « cation » ($V_m=2,9$ mL) qu'en mode « anion » ($V_m=1,7$ mL) (Figure 59).

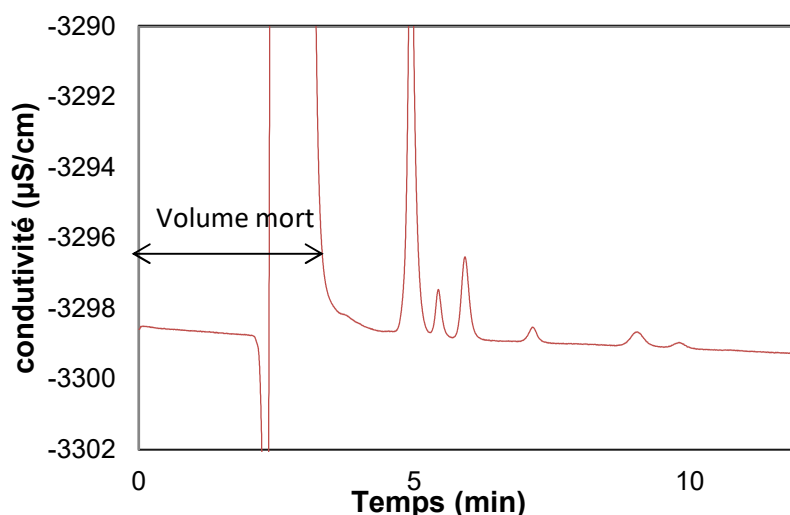


Figure 59 : Identification du volume mort d'une analyse CI (mode « cation »)

Les molécules présentes dans le volume mort ont pour caractéristique de ne présenter aucune interaction avec la colonne de séparation. Elles sont donc soit électriquement neutres, soit en fonction du mode d'analyse choisi, sous forme d'ions de charge inverse de celle de l'échangeur constituant la colonne de séparation (c'est-à-dire chargées négativement pour une colonne échangeuse de cations et positivement pour une colonne échangeuse d'anions).

Ainsi, un bilan de la répartition de l'activité du tritium a été réalisé sur l'échantillon brut Chinon_Février_2015. Pour chacun des modes de fonctionnement (cation et anion), un volume représentatif (100 µL) a été injecté et les volumes morts ont été collectés, puis analysés par scintillation liquide (Tricarb). Les résultats sont présentés au Tableau 50.

Tableau 50 : Comparaison entre l'activité de tritium injectée et les activités en tritium dans les volumes morts (modes « cation » et « anion ») (Temps de comptage : 120 min ; $Vol_{organique}/Vol_{aqueux} = 12/8$)

	Activité ³ H (Bq)	
	Mode de détection CI	
	Anion	Cation
100 µL (volume injecté CI/DC)	372 ± 3	372 ± 3
Volume mort	370 ± 2	368 ± 3

Les résultats obtenus montrent que la totalité du tritium est élué dans le volume mort. Ceci indique que le tritium est présent dans l'échantillon sous forme, soit d'eau tritiée, soit de tritium lié à des molécules neutres qui ne sont pas retenues par les résines utilisées. Puisque l'ensemble des molécules organiques d'intérêt se présentent sous forme ionisées dans l'effluent, il est possible de dire que, aux incertitudes de mesure près, le tritium est présent dans l'échantillon d'effluent brut sous forme d'eau tritiée.

Dans un second temps, une approche différente et plus classique a été suivie pour confirmer ce résultat : la fraction d'eau tritiée a été évaporée et séparée de la fraction organique par distillation. Rappelons que cette analyse reste sujette à des artefacts puisqu'une partie non négligeable des molécules organiques est entraînée avec l'eau (cf 3.3.1). Compte tenu des résultats de la première analyse réalisée par CI, on peut considérer cet artefact négligeable, du moins pour le tritium.

Après trois distillations successives d'un échantillon brut (volume initial : 50mL), le condensat est repris dans 5 mL d'eau ultra-pure. Les résultats obtenus pour Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015 sont présentés dans le Tableau 51.

Tableau 51 : Quantification de l'activité de tritium avant et après distillation dans les échantillons Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015

Activité ³ H (Bq)	Chinon_Février_2015		Chinon_Mars_2015	
	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série
Initiale	220 000 ± 17 000		132 000 ± 20 000	
Dans le condensat	31,2 ± 0,5	26,4 ± 0,5	22,0 ± 0,7	22,4 ± 0,5
% de ³H évaporé	100 ± 8 %	100 ± 8 %	100 ± 15 %	100 ± 15 %

Les résultats obtenus montrent que 100 ± 12 % (moyenne des quatre séries de distillation) de l'activité de tritium est éliminée lors de la phase de distillation sous pression réduite, confortant ainsi l'hypothèse de la présence majoritaire (voire exclusive) du tritium sous forme d'eau tritiée.

Néanmoins, la phase de distillation n'ayant pas été conduite jusqu'à l'obtention d'un résidu sec pour éviter la dégradation des molécules organiques, l'activité de tritium restante dans le condensat correspond, soit à de l'eau tritiée, soit à du tritium lié aux molécules organiques qui ont été concentrées. Notons que cette fraction résiduelle reste très faible et correspond à $0,014 \pm 0,001$ % de l'activité initiale.

Pour différencier ces deux formes potentielles de tritium, la distillation a été réalisée sur un volume d'échantillon plus important (250 mL). En effet, si le tritium est sous forme d'eau tritiée, l'activité finale du condensat sera indépendante du volume d'échantillon utilisé pour la distillation. Par contre, si le tritium est lié aux molécules organiques, l'activité finale dans le condensat augmentera avec la prise d'essai (ceci étant lié à la concentration des molécules organiques durant la phase de distillation). Cette hypothèse est vraie uniquement si l'échantillon initial est bien homogène.

Cette expérience de distillation sur un grand volume a été réalisée sur l'échantillon de Chinon_Février_2015 (Tableau 52).

Tableau 52 : Activité de tritium dans le condensat en fonction du volume de la prise d'essai (échantillon Chinon_Février_2015)

Volume initial	50 mL	250 mL
Activité ^3H initiale (Bq)	220 000 \pm 17 000	1 100 000 \pm 85 000
Dans le condensat (Bq)	28 \pm 1	26,7 \pm 0,5

Les résultats montrent que l'activité de tritium mesurée dans les condensats est identique (aux incertitudes près) pour les deux volumes initiaux. Le tritium mesuré dans le condensat est donc présent sous forme d'eau tritiée et correspond à la fraction résiduelle d'eau qu'il n'est pas possible d'éliminer (condensation sur les parois). Ce résultat est cohérent puisque l'activité restante en fin de distillation correspond à un volume de ~ 6 μL . Cette valeur est calculée par rapport à l'activité volumique initiale dans l'échantillon brut.

En conclusion, les expériences portant à la fois sur les échantillons d'effluent brut et sur les condensats, après distillation, montrent que **le tritium est présent dans les effluents liquides sous forme d'eau tritiée (>99,99%) et qu'aucun marquage significatif des molécules organiques par le tritium n'est donc attendu dans les effluents liquides KER de Chinon prélevés en février et mars 2015**. Ce résultat est cohérent avec les résultats (bilans) réalisés par l'ASN et ceux d'EDF (retour d'expérience) qui montrent que 97-99% du tritium rejeté sous forme liquide, l'est sous forme d'eau tritiée.

4.2 Quantification du carbone 14 sous forme inorganique et organique

Comme il a été exposé précédemment (cf.7.2.2), la quantification (par scintillation liquide) précise du carbone 14 ne peut être réalisée sur l'échantillon brut du fait de l'activité de tritium trop importante (le problème est le même pour le distillat). L'activité du carbone 14 sous formes inorganique (carbonate) et organique a donc été évaluée sur les condensats des échantillons Chinon_février_2015 et Chinon_mars_2015.

4.2.1 Quantification du $^{14}\text{C}_{\text{inorganique}}$ dans le condensat

La méthodologie suivie est identique à celle appliquée au tritium (§ ci-dessus). L'activité du carbone 14 dans le condensat a été déterminée sur des duplicats des deux échantillons. Celle du carbone 14 dans le distillat a été calculée, par soustraction de la quantité de carbone 14 organique mesurée dans le condensat à celle de carbone 14 total (oxidizer), en supposant qu'il n'y a pas de perte lors de la distillation. Cette fraction de carbone 14 éliminée (retrouvée dans le distillat) correspond majoritairement à du carbone 14 sous forme inorganique (loi de Henry-explicitée ultérieurement). Cette fraction est entraînée avec l'eau. Les résultats sont reportés au Tableau 53.

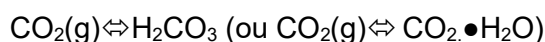
Tableau 53 : Quantification de l'activité du carbone 14 avant et après distillation sur les échantillons Chinon_Février-2015 et Chinon_Mars_2015 (volume 50 mL)

Activité ^{14}C (Bq)	Chinon_Février_2015		Chinon_Mars_2015	
	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série
Initiale (échantillon brut)	75 ± 22		104 ± 24	
Condensat	7,2 ± 0,3	5,3 ± 0,2	6,1 ± 0,3	3,4 ± 0,3
Fraction ^{14}C dans le condensat (%)	10 ± 3	7 ± 2	6 ± 1	3 ± 1
Fraction ^{14}C dans le distillat (%)	90 ± 26	93 ± 27	94 ± 23	97 ± 24

Les résultats montrent que, selon les échantillons, la fraction de carbone 14 dans le condensat, varie entre 3 % et 10 %. Néanmoins, ces résultats sont entachés d'une forte incertitude (environ 25-30%) qui est essentiellement due à la mesure de l'activité initiale de carbone 14, déterminée par combustion à l'oxidizer (rendement de combustion variable).

Après distillation, le carbone 14, peut exister, dans le condensat, sous forme inorganique (système carbonate) et/ou organique (molécules séparées de la phase HTO).

La présence de carbone sous forme inorganique dans l'effluent brut est due à l'équilibre de l'effluent avec l'atmosphère. Cet équilibre liquide/gaz, lié à la réaction suivante :



est régit par la loi de Henry¹⁹ (équation 1),

$$K_H = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{p_{\text{CO}_2}} \text{ (équation 1)}$$

$[\text{H}_2\text{CO}_3]$: concentration totale de carbone en solution (mol.L^{-1})

P_{CO_2} : pression partielle de $\text{CO}_2(\text{g})$ en équilibre avec la solution (bar) ; $P_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2(\text{g})} \times P_{\text{Tot}}(\text{T})$

avec x_{CO_2} , la fraction molaire de $\text{CO}_2(\text{g})$ dans la phase gazeuse

K_H : contante de Henry pour l'équilibre $\text{CO}_2(\text{g}) \Leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, ($\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{atm}$)

¹⁹ Loi de Henry s'applique au gaz dissous dans un liquide contrairement à la loi de Raoult qui s'applique à la phase gazeuse située au-dessus d'une solution idéale liquide

La loi de Henry, appliquée aux conditions initiales et finales de l'étape de distillation, permet de déterminer la concentration de carbone inorganique dans le condensat, selon l'équation 2.

$$\frac{[H_2CO_3]_{finale}}{[H_2CO_3]_{initiale}} = \frac{P_{Tot}(T_f) \cdot K_H(T_f)}{P_{Tot}(T_i) \cdot K_H(T_i)} \quad (\text{équation 2})$$

Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 54.

Tableau 54 : Conditions expérimentales de l'étude

	Définition	Condition	
		Intiale	Finale
P_{Tot}	pression totale (atm)	1015 ± 2*	99 ± 2
K_H	contante de Henry pour l'équilibre [SAN,2015] (mol.L ⁻¹ .atm)	10 ^{-1,46}	10 ^{-1,69}
T	Température (°C)	20 ± 1	42,0 ± 0,1

P_{Tot} (initiale) : donnée station météo France

La fraction calculée de carbone inorganique dans le condensat est alors égale à (5,7 ± 0,3) % de la quantité initiale introduite. Ceci correspond donc à une fraction de carbone inorganique dans le distillat de **94 ± 5 %**.

Ces valeurs sont à rapprocher de celles obtenues pour le carbone 14 (condensat et distillat) du Tableau 53. Elles sont cohérentes avec un marquage, sans fractionnement isotopique des ions du système carbonate par le carbone 14. Ce dernier suit donc naturellement le carbone stable lors de l'étape de distillation.

La question est maintenant de savoir quelle fraction en carbone inorganique est présente dans le condensat. Pour ce faire, le condensat a été acidifié avec de l'acide nitrique 10⁻² mol.L⁻¹ (pH égal à 2). A cette valeur de pH, la quasi-totalité du carbone inorganique peut être éliminée sous la forme de CO₂(g). En effet, en considérant la pression partielle de CO₂(g) égale à 10^{-3,5} atm (soit un pourcentage volumique du CO₂ dans l'air sec de 0,032%) et en appliquant la loi de Henry (équation 1) à T = 20°C, la concentration de carbone inorganique résiduelle en milieu acide est alors de 1,1.10⁻⁵ molC.L⁻¹ soit 0,13 mgC.L⁻¹.²⁰

Les concentrations de carbone total ont été déterminées, au COTmètre, sur les condensats Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015. Les valeurs trouvées sont (32,4 ± 1,1) mgC.L⁻¹ et (39,7 ± 1,5) mgC.L⁻¹ respectivement.

La comparaison entre les concentrations en CI déterminées de manière théorique (loi de Henry) et la mesure de carbone total mesuré permet de montrer que, dans le condensat acidifié, la fraction de carbone inorganique est égale à 0,40 ± 0,01% et 0,33 ± 0,01% pour les échantillons Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015 respectivement. Elle est donc négligeable et ne sera pas prise en compte dans la suite de la discussion.

²⁰ molC.L⁻¹ : mole de carbone par litre ; mgC.L⁻¹ : milligramme de carbone par litre

4.2.2 Quantification du $^{14}\text{C}_{\text{organique}}$ dans le condensat

Les analyses ont été effectuées sur le condensat avant et après acidification, par scintillation liquide. Les résultats sont reportés Tableau 55.

Tableau 55 : Quantification de l'activité du carbone 14 dans le condensat avant et après acidification pour les échantillons Chinon_Février-2015 et Chinon_Mars_2015 (volume 50 mL)

Activité ^{14}C (Bq)	Chinon_Février_2015		Chinon_Mars_2015	
	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série
Condensat non acidifié*	7,2 ± 0,3	5,3 ± 0,2	6,1 ± 0,3	3,4 ± 0,3
Condensat acidifié	3,5 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,0 ± 0,2	2,7 ± 0,2
Fraction de ^{14}C dans le condensat après acification (%)	49 ± 2	94 ± 4	66 ± 5	79 ± 9
Fraction de ^{14}C éliminée par l'acidification (%)	51 ± 3	5,6 ± 0,2	34 ± 2	21 ± 2

On note que la fraction de carbone 14 présente dans le condensat, après acidification, peut varier de façon importante (cas de Chinon_Février_2015), mais reste clairement majoritaire par rapport à la fraction éliminée qui correspond à la forme inorganique du carbone 14. Cette différence provient probablement de la variation du volume résiduel en fin de distillation (volume non mesurable). Il est observé cependant que pour la quantité de carbone 14 organique, elle ne varie pas autant (facteur 2 au lieu du facteur 10 pour le carbone inorganique). Cette hypothèse est donc viable et implique que, plus le volume résiduel est important, plus la quantité de carbone 14 inorganique éliminée sera importante.

Si l'on applique au carbone 14 inorganique, la valeur très faible déterminée (par calcul) pour la fraction du carbone inorganique résiduelle dans le condensat acidifié ($\approx 0,4\%$), la fraction de carbone 14 inorganique présente dans le condensat après acidification est de l'ordre de 0,02 Bq, ce qui est extrêmement faible.

Les activités de $^{14}\text{C}_{\text{organique}}$ ont donc été recalculées et les résultats sont présentés Tableau 56.

Tableau 56 : Quantification de l'activité du carbone 14 dans le condensat pour les échantillons Chinon_Février-2015 et Chinon_Mars_2015 (volume 50 mL)

Activité ^{14}C (Bq)	Chinon_Février_2015		Chinon_Mars_2015	
	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série
Initiale (échantillon brut)	75 ± 22		104 ± 24	
Condensat acidifié	3,5 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,0 ± 0,2	2,7 ± 0,2
Fraction de $^{14}\text{C}_{\text{organique}}$ (%)	4,7 ± 1,4	6,7 ± 2,0	3,8 ± 0,9	2,6 ± 0,6

De même que pour les mesures de carbone 14 inorganique, ces résultats sont entachés d'une incertitude importante due à la mesure du carbone 14 total (initial) réalisée par oxidizer.

Les résultats montrent que, selon les échantillons, la fraction de carbone 14 organique dans l'effluent brut varie entre 3 % et 7 %. Cette donnée est une valeur minimum de l'activité en

carbone 14 organique présente. En effet, les données concernant le carbone organique évaporé lors de la distillation ne peuvent être mesurées sur le distillat du fait de la présence d'eau tritiée en quantité importante. Le distillat pourrait être analysé par combustion (oxidizer) mais l'incertitude serait trop importante sur une seule mesure. Il faudrait réaliser une dizaine de répétition pour atteindre une incertitude d'environ 10%.

En conclusion, le tritium est majoritairement présent sous forme inorganique. Par contre, contrairement au cas du tritium, du carbone 14 marqué à la matière organique a été quantifié.

La moyenne des activités de carbone 14 organique mesurée dans le condensat est de 3,8 Bq. Ce qui correspond à $3,3 \cdot 10^{-10}$ mol de $^{14}\text{C}_{\text{org}} \cdot \text{L}^{-1}$ (valeur à comparer avec la valeur mesurée de carbone organique dans l'effluent : $5,8 \cdot 10^{-4}$ mol de $^{12}\text{C}_{\text{org}} \cdot \text{L}^{-1}$). La question à ce stade est de savoir quelle molécule est marquée au carbone 14.

4.3 Quantification des molécules organiques marquées au tritium et/ou au carbone 14

La quantification de l'activité de carbone 14 et de tritium est réalisée sur les fractions collectées après séparation par CI correspondant aux espèces suivantes : morpholine, diméthylamine, oxalate, malonate, méthanoate et EDTA. L'analyse du carbone 14 n'a pas été effectuée sur l'hydrazine car cette dernière ne possède pas de carbone.

Les collections de fraction ont été réalisées sur les condensats des échantillons Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015 et ont été analysées par scintillation liquide bas bruit de fond (Quantulus) (Tableau 57 et Tableau 58). Les conditions d'analyses sont :

- Temps de comptage : 22 heures.
- Les fenêtres de comptage :
 - o Tritium 2-10 keV
 - o Carbone 14 : 10-156 keV
- 8 mL de solution aqueuse / 12 mL de liquide scintillant (LLT)

Remarque : L'analyse EDTA n'a été effectuée que sur le 2nd répétât de Chinon_Mars_2015.

Tableau 57 : Activité en tritium liée aux molécules organiques sur Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015

	Activité tritium mesurée	
	Chinon_février_2015	Chinon_Mars_2015
Morpholine	<5,3 Bq/L*	
Diméthylamine		
Malonate	< 16,0 Bq/L*	
Oxalate		
Méthanoate		
EDTA	Non déterminé	<1,1 Bq/L
Hydrazine	< 5,2 Bq/L	

* Les valeurs indiquées correspondent aux seuils de décision du Quantulus en Bq/L de condensat. Ces seuils de décision varient en fonction de la prise d'essai, qui est plus faible pour les acides carboxyliques (0,3 mL) que pour les amines (0,9 mL)

Pour ce qui concerne le tritium, aucune fraction ne présente un marquage mesurable. Ce résultat conforte les résultats du paragraphe 1 et renforce ainsi la conclusion selon laquelle la totalité du tritium mesurable est présente sous forme d'eau tritiée dans les effluents liquides.

Tableau 58 : Activités de carbone 14 lié aux molécules organiques pour Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015

	Activité mesurée en carbone 14	
	Chinon_février_2015	Chinon_Mars_2015
Morpholine		< 3,1 Bq/L*
diméthylamine		
Malonate		< 9,4 Bq/L*
Oxalate		
Méthanoate		
EDTA	nd	2,18 ± 0,08 Bq (rappel : $^{14}\text{C}_{\text{org,tot}}$: 2,7 ± 0,2 Bq)

*Les valeurs indiquées correspondent aux seuils de décision du Quantulus.

Pour le carbone 14, l'ensemble des mesures réalisées est inférieur au seuil de décision excepté pour l'EDTA.

Pour l'échantillon Chinon_Mars_2015, l'activité mesurée sur la fraction « EDTA » correspond à 81 ± 7 % de l'activité de carbone 14 organique présente dans le condensat. Cette activité correspond à $(2,1 \pm 0,4)$ % de l'activité total en carbone 14 dans l'échantillon. Ce résultat est à rapprocher de la valeur de carbone organique total. En effet dans l'échantillon Chinon_Mars_2015, 98% du carbone organique est associé à l'EDTA.

On rappelle ici que le marquage pourrait être réalisé selon deux mécanismes : activation directe (neutrons) et indirecte par échange isotopique.

L'activation neutronique du carbone 13 présent dans la molécule d'EDTA n'est pas envisageable du fait que les lessivages des générateurs de vapeur sont réalisés lorsque le réacteur est à l'arrêt (et donc sans émission de neutrons).

Pour l'échange isotopique, il est important de noter que ce mécanisme ne présente qu'une faible probabilité de réalisation avec l'EDTA (cinétique très lente).

Par ailleurs, l'EDTA étant une molécule très chélatante, la complexation entre une molécule contenant du carbone 14 et l'EDTA est envisageable. Enfin, une autre hypothèse serait que le marquage quantifié pourrait être dû à la présence d'un autre radionucléide possédant des caractéristiques radiologiques proches de celle du carbone 14.

Marquage potentiel avec un autre radionucléide : ^{63}Ni

La question est de savoir si l'activité mesurée peut être dûe à la présence d'un autre émetteur β tel que le nickel 63. Afin de répondre à cette question trois points sont à considérer :

- La présence de nickel 63 au sein des effluents liquides
- La présence de nickel 63 dans la fraction EDTA collectée après séparation par chromatographie
- La présence du nickel 63 sur la fenêtre de comptage du carbone 14

Concernant la présence de nickel 63 au sein des effluents, les analyses radiochimiques réalisées sur les 6 dernières années par EDF, montrent que cet radioisotope est présent à différents niveaux d'activités sur la quasi-totalité des échantillons.

Par ailleurs, une étude préliminaire à cette thèse a également montré, par spectrométrie de masse, la présence dans les effluents du complexe Ni-EDTA [BEA, 2014]. La présence de nickel stable, conforte la présence potentielle de ^{63}Ni -EDTA.

Ces deux informations renforcent l'hypothèse de la présence de nickel 63 dans les effluents liquides étudiés.

La question maintenant est de savoir si le nickel 63 peut être présent dans la fraction « EDTA » collectée en chromatographie. Pour ce faire, du nickel a été complexé avec de l'EDTA et le complexe obtenu a été analysé par chromatographie (Figure 60).

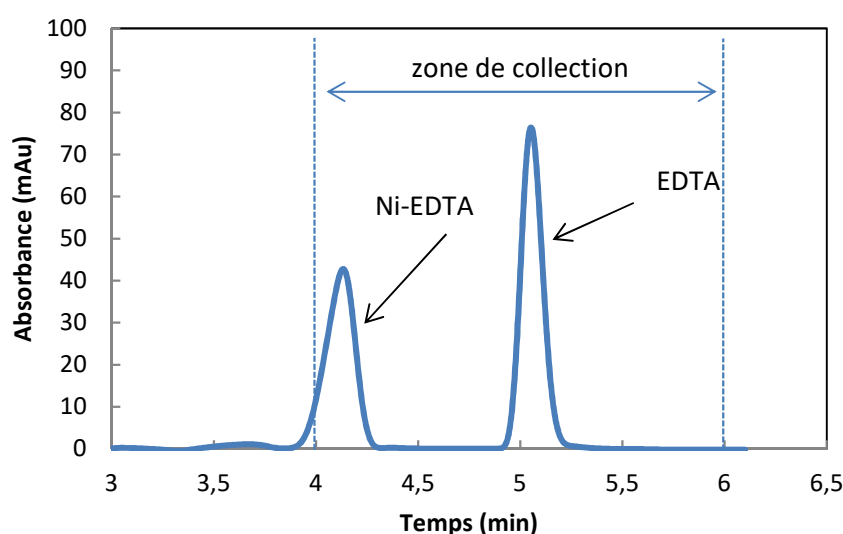


Figure 60 : Chromatogramme obtenu pour le complexe Ni-EDTA et l'EDTA seul

Cette analyse montre que le complexe Ni-EDTA se retrouve dans la zone de collection choisie pour l'EDTA.

Ainsi, l'ensemble des analyses réalisées et des résultats déjà obtenus indiquent la présence potentielle de nickel 63 dans l'effluent liquide mais également dans la fraction EDTA collectée après séparation par chromatographie.

Enfin, le dernier point est de définir si le nickel 63 peut interférer sur la fenêtre de comptage du carbone 14 ([10-156 keV]).

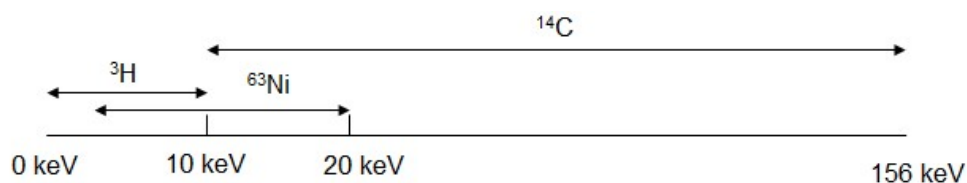


Figure 61 : Fenêtres de comptage ^{63}Ni , ^{14}C et ^3H (conditions du condensat acidifié)

Dans les conditions d'analyses du condensat acidifié, les fenêtres de comptage du nickel 63 et du carbone 14 se superposent entre 10 et 20 keV (Figure 60). Afin de s'affranchir du nickel 63, il n'aurait fallu mesurer que le nombre de coups dans la fenêtre [20-156 keV]. Cependant, ceci n'a pas été possible compte-tenu de la faiblesse du niveau d'activité mesuré pour carbone 14 dans la fenêtre totale [10-156 keV]. En effet, le nombre de coup mesurés dans la fenêtre [10-20 keV] correspondant à 70 % du nombre de coups mesuré dans la fenêtre totale, la soustraction des valeurs aurait conduit à des incertitudes incompatibles avec une détermination d'activité.

Comme expliqué précédemment, le nickel 63 a été quantifié sur la quasi-totalité des effluents liquides étudiés sur les 6 dernières années. La moyenne des activités volumiques mesurées (sur 28 résultats) est de $\sim 2 \text{ Bq.L}^{-1}$, avec une activité maximale de $4,78 \pm 1,36 \text{ Bq.L}^{-1}$. En considérant la valeur haute, l'activité au sein du condensat serait de 0,05 Bq et l'activité dans la fraction EDTA collecté serait de 0,002 Bq. Ces activités n'étant pas quantifiables par scintillation liquide, la fenêtre de comptage utilisée pour l'analyse du carbone 14 a donc été maintenue à [10-156 keV].

De plus, ce résultat indique qu'un marquage du Ni-63 sur la fenêtre de collection n'est pas envisageable, bien que la présence du complexe soit possible. Cependant, pour pouvoir observer du nickel 63 dans la fraction collecté d'EDTA, l'activité dans l'effluent brut devrait être supérieure à 200 Bq.L^{-1} (100 fois supérieure à la valeur moyenne obtenue sur les 5 dernières années).

Des mesures radiochimiques sont également réalisées sur d'autres radioéléments tels que le ^{54}Mn , ^{55}Fe , $^{58,60}\text{Co}$, $^{110\text{m}}\text{Ag}$, $^{123\text{m}}\text{Te}$, $^{124,125}\text{Sb}$, $^{134,137}\text{Cs}$, ^{131}I . Cependant, ces radioéléments n'interférant par pour la mesure du carbone 14 par scintillation liquide, l'hypothèse la plus probable est celle liée à l'interférence du nickel 63. A ce stade de l'étude, il n'est donc pas possible de conclure.

Afin de répondre à cette question une expérience complémentaire pourrait être effectuée afin de séparer le nickel 63 et le carbone 14. Cette expérience se décompose en plusieurs étapes :

- Collection de la fraction EDTA
- Quantification de l'activité sur la fraction collectée par scintillation liquide
- Calcination de la fraction collectée (décarbonatation)
 - Récupération de la solution évaporée par barbotage et analyse de cette solution par scintillation liquide
- Analyse du résidu par scintillation liquide après dissolution.

Détermination de l'activité résiduelle

L'activité résiduelle de carbone 14 organique non identifiée dans le condensat correspond à $0,52 \pm 0,02 \text{ Bq}$ (soit 20% de l'activité de carbone 14 organique).

La limite de détection ($LD \approx 2 \text{ SD}$) est, pour le Quantulus, de $18,6 \text{ Bq.L}^{-1}$ pour l'oxalate et de $6,2 \text{ Bq.L}^{-1}$ pour la morpholine.

Les activités injectées avant séparation par chromatographie ionique sont donc trop faibles pour être quantifiées directement par scintillation liquide bas bruit de fond.

Afin d'obtenir des activités mesurables (ie : supérieures aux seuils de décision du Quantulus), le protocole pourrait être amélioré en augmentant :

- le volume initial de distillation (1 L au lieu de 50 ou 250 mL),
- le nombre de collection de fraction d'une même molécule afin d'accroître sensiblement le volume collecté et ainsi la quantité de carbone 14 organique dans l'échantillon.
 - o A titre d'exemple, pour une prise d'essai initiale de 50 mL, le nombre de collection de fraction nécessaire pour la quantification varierait de 5 à 9 pour l'oxalate et de 2 à 3 pour la morpholine, selon les limites haute et basse des estimations.

Ces expériences n'ont pas pu être réalisées car l'échantillon marqué a été complètement utilisé.

Conclusion

Les analyses réalisées sur les échantillons de Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015 ont permis :

- D'identifier la forme du tritium principalement retrouvée dans les effluents,
 - o Aux incertitudes près, la totalité du tritium mesurable est présent sous forme d'eau tritiée,
 - o La mesure des collections confirme l'absence de molécules marquées avec le tritium,
- De quantifier les différentes formes du carbone 14,
 - o 3 à 7% du carbone 14 est présent sous forme organique.
- D'identifier les molécules organiques marquées au carbone 14
 - o $81 \pm 7\%$ de l'activité en carbone 14 organique est associé à la fraction collectée correspondant à l'EDTA (Chinon_mars_2015) ; le marquage en C-14 reste à ce jour questionnable.
 - o Cette activité correspond à $(2,1 \pm 0,4)\%$ de l'activité totale en carbone 14

Le Tableau 59 récapitule l'ensemble des données obtenues pour les échantillons Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015.

Tableau 59 : Quantification de l'activité du tritium et carbone 14 pour les échantillons Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015 (volume 50 mL)

Activité ³ H (Bq)	Chinon_Février_2015		Chinon_Mars_2015	
	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série
Initiale (échantillon brut)	220 000 ± 17 000		132 000 ± 20 000	
Condensat	31,2 ± 0,5	26,4 ± 0,5	22,0 ± 0,7	25,2 ± 0,5
% ³ H condensat	0,014 ± 0,001	0,012 ± 0,001	0,016 ± 0,002	0,019 ± 0,003
Activité ¹⁴ C (Bq)	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série	1 ^{ère} série	2 ^{nde} série
Initiale (échantillon brut)	75 ± 22		104 ± 24	

Condensat non acidifié	7,2 ± 0,3	5,3 ± 0,2	6,1 ± 0,3	3,4 ± 0,3
Condensat Acidifié	3,5 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,0 ± 0,2	2,7 ± 0,2
% ¹⁴C_{organique,total}	4,7 ± 1,4	6,7 ± 2,0	3,8 ± 0,9	2,6 ± 0,6
Fraction « EDTA »	nd	nd	nd	2,18 ± 0,08

nd : non déterminé

Conclusions/Perspectives

Les objectifs de cette thèse étaient d'identifier et de quantifier les molécules organiques au sein de l'effluent liquide d'un CNPE et de quantifier le tritium et le carbone 14 organique potentiellement liés à ces molécules.

L'état de l'art (Chp. I) a permis d'identifier des molécules organiques d'intérêt provenant soit du conditionnement des différents circuits (primaire, secondaire et tertiaire), soit des étapes de maintenance (lavage GV, lavage du linge...), soit de la dégradation de molécules organiques.

Les molécules/ions étudiées dans ce travail de thèse (morpholine, hydrazine, diméthylamine, EDTA, méthanoate, éthanoate, malonate et oxalate) couvrent ces trois origines.

La première partie de l'étude a permis d'identifier, par des techniques de chromatographie, 7 des 8 molécules/ions initialement ciblés : morpholine, diméthylamine, hydrazine, EDTA, ions oxalate, méthanoate et malonate. De plus, la mise en œuvre d'autres techniques telle que la spectrométrie de masse (ESI-MS) a permis de confirmer et valider l'identification des amines (diméthylamine, morpholine) réalisée par Cl.

Ainsi, le carbone organique, quantifié dans les échantillons de l'étude, apparaît comme étant majoritairement associé à l'EDTA.

La deuxième partie du travail a été consacrée à l'étude des différentes formes du tritium et du carbone 14 dans l'échantillon brut. Les principaux résultats sont :

- L'identification de la forme du tritium principalement retrouvée dans les effluents,
 - o Aux incertitudes près, la totalité du tritium mesurable est présent sous forme d'eau tritiée,
 - o Les mesures, réalisées sur les collections de fractions confirment l'absence de molécules marquées avec le tritium,

Pour le tritium, ces résultats sont cohérents avec les retours d'expérience et les données provenant de l'ASN explicitant la présence de tritium sous forme d'eau tritiée à 97-99%.

- La quantification des différentes formes du carbone 14,
 - o 3 à 7% du carbone 14 est présent sous forme organique (mesure expérimentale)
 - o 94 ± 5 % du carbone 14 est présent sous forme inorganique (application de la loi de Henry)
- L'identification des molécules organiques potentiellement marquées au carbone 14
 - o Du carbone 14 semble être lié à l'EDTA
 - Cette activité représente $(2,1 \pm 0,4)$ % de l'activité totale de carbone 14
 - o L'hypothèse que cette molécule soit marquée au carbone 14 est cinétiquement peu probable. Deux hypothèses ont été émises :
 - complexation avec une molécule marquée au carbone 14
 - Activité mesurée due à un autre radionucléide émetteur β tel que le ^{63}Ni (mais avec une activité supérieure à 200 Bq/L)

Si les résultats obtenus sur les deux prélèvements étudiés (CNPE Chinon), présentent une cohérence certaine, ils ne peuvent toutefois pas être généralisés aux autres CNPE. En effet, ces résultats sont inhérents au fonctionnement du CNPE Chinon, et pourraient présenter des variations selon la période de prélèvement. Un suivi temporel sur un an de ce CNPE permettrait sans aucun doute de mieux déterminer les plages de variation des différentes concentrations/activités mesurées.

Néanmoins, le travail réalisé a permis de développer un protocole de caractérisation fine des molécules organiques potentiellement marquées au tritium et/ou au carbone 14 dans les effluents liquides. Il pourrait être appliqué à l'ensemble des CNPE du parc moyennant quelques adaptations liées à la présence de molécules spécifiques (par ex. l'utilisation de l'éthanolamine à la place de la morpholine pour le conditionnement des circuits au CNPE de Flamanville).

Perspectives

Un des problèmes rencontrés lors de cette étude est lié aux incertitudes de mesures. En effet, les volumes utilisés sont trop faibles pour permettre la réalisation de plusieurs analyses (réplicats). Afin de diminuer ces incertitudes, un travail sur des volumes plus importants pourrait être envisagé.

Un autre problème concerne le marquage potentiel de la molécule d'EDTA. Afin de vérifier si elle est marquée au carbone 14, une expérience complémentaire pourrait être réalisée. Elle comporterait les étapes suivantes :

- *Collection de la fraction EDTA après séparation par chromatographie*
- *Quantification de l'activité sur la fraction collectée par scintillation liquide*
- *Calcination de la fraction collectée (décarbonatation)*
 - *Récupération de la solution évaporée par barbotage et analyse de cette solution par scintillation liquide*
- *Analyse du résidu par scintillation liquide après dissolution*

Si le résidu présente une activité mesurable, cela implique que la molécule d'EDTA n'est pas marquée au carbone 14. A contrario, si l'activité est présente dans la fraction évaporée, la présence de carbone 14 sera donc avérée. L'hypothèse la plus probable est la complexation de l'EDTA avec une autre molécule organique marquée au carbone 14, l'échange isotopique étant très peu probable au vu des cinétiques de réactions.

Annexes

Annexe 1 : Constitution des prélèvements et analyses radiochimiques des effluents des baches KER/SEK

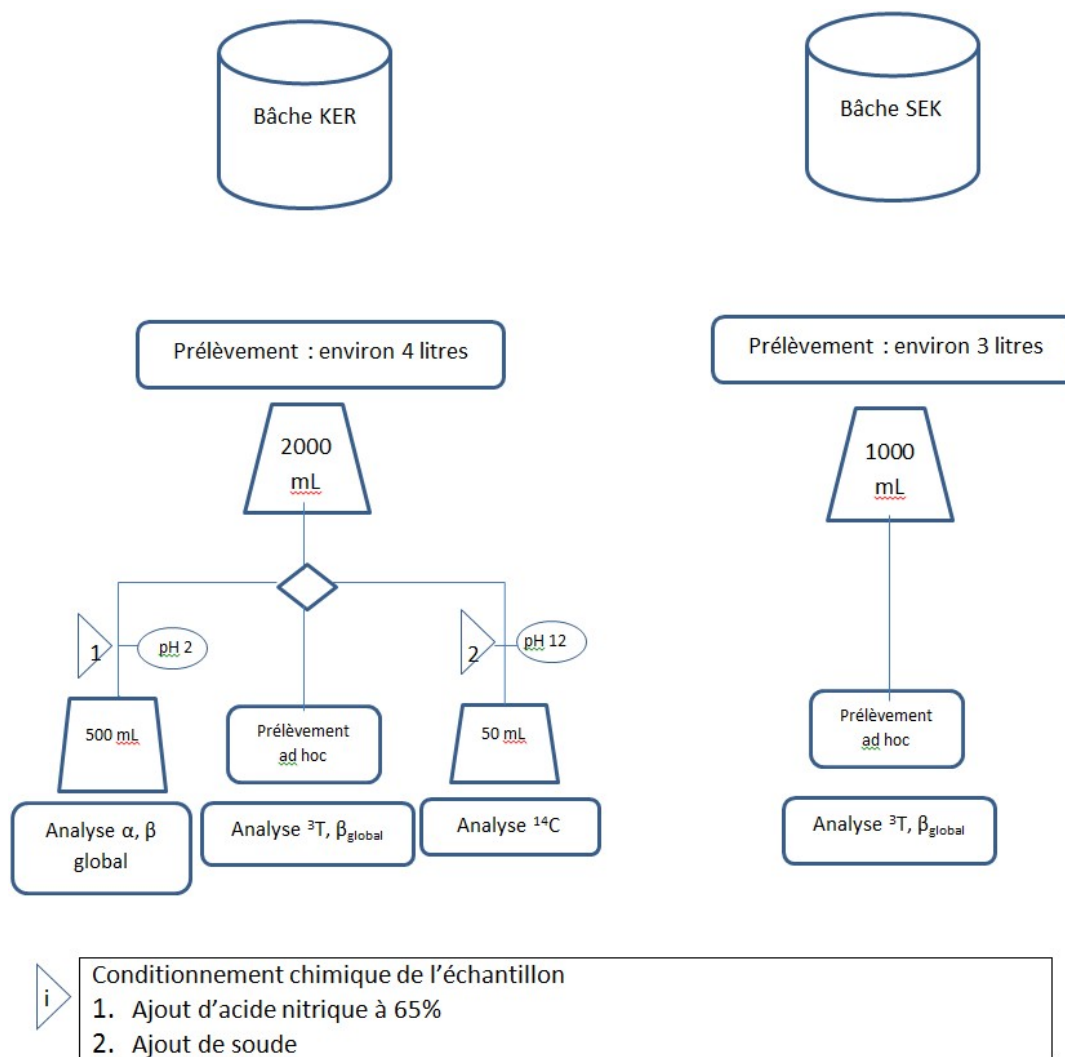


Figure 62 : Constitution des prélèvements et analyses radiochimiques des effluents des baches KER/SEK

Annexe 2 : Principe de la suppression chimique utilisée sur la chaîne chromatographique Metrohm.

En mode détection anionique le suppresseur chimique est placé entre la colonne et le détecteur (Figure 63). La suppression est de deux types, chimique et séquentielle respectivement associée au Metrohm Suppressor Module (MSM) et au Metrohm CO₂ Suppressor (MCS). Elle permet d'augmenter la sensibilité en s'affranchissant de la conductivité de l'éluant.

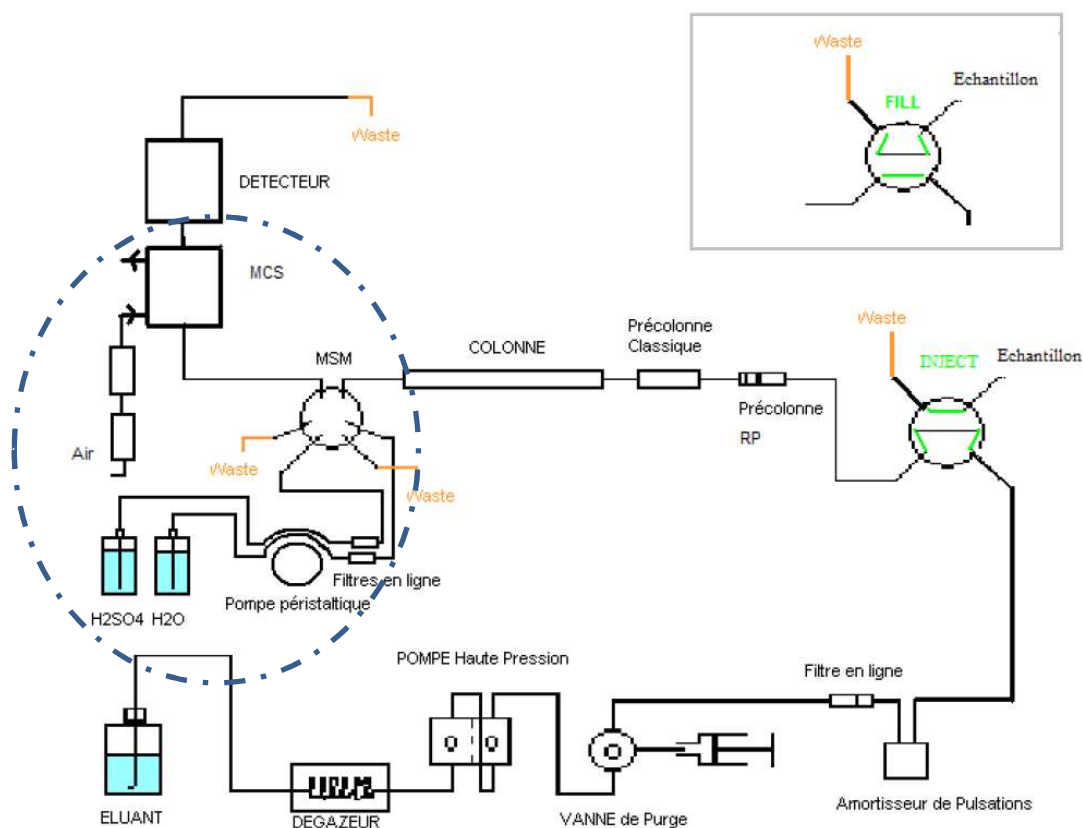
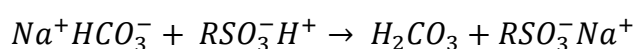


Figure 63 : Schéma du système utilisé sur la chromatographie ionique pour la détection des anions avec suppresseur MSM et MCS.

Le Metrohm Suppressor Module (MSM) se compose de trois cartouches composées de résines échangeuses de cations. La première cartouche sert à la suppression de l'éluant. La deuxième cartouche est régénérée en parallèle avec un acide dilué (H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹) alors que la troisième est rincée avec de l'eau.

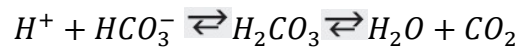
Dans la première cartouche, les contre-ions de l'éluant (Na₂CO₃ et NaHCO₃) sont échangés contre des protons suivant l'équation :



L'acide carbonique formé est instable et seulement faiblement dissocié, raison pour laquelle une conductivité résiduelle plus faible est mesurée.

Le supprimeur passe ensuite sur la seconde cartouche dite de régénération qui permet de substituer les ions Na^+ de la résine en ions H^+ . La troisième cartouche permet de rincer les ions SO_3^- restant et non utilisés pendant la phase de régénération.

En plus du MSM, Metrohm CO_2 Suppressor (MCS) placé en aval du MSM permet la suppression séquentielle de l'éluant. Il est composé d'une membrane perméable aux gaz, entourée d'une chambre où règne une dépression importante. L'acide carbonique résultant de la suppression chimique se décompose en dioxyde de carbone et en eau. Le dioxyde de carbone se diffuse à travers la membrane perméable aux gaz et est évacué. De cette façon, l'équilibre de la réaction de décomposition se décale de plus en plus du côté du dioxyde de carbone et de l'eau.



Comme de moins en moins d'acide carbonique dissocié est présent, la conductivité résiduelle baisse, ce qui améliore énormément le rapport signal sur bruit. La sensibilité est augmentée par rapport à une suppression chimique seule [KLE, 2014].

Annexe 3 : Calcul des limites de détection

Les limites de détection sont calculées à partir de la loi de Student inverse [MAS, 1986].

Afin de déterminer cette limite, une droite d'étalonnage a été calculée avec :

- X représentant la grandeur objet final de la mesure (concentration)
- Y représente la grandeur mesurée (aire du pic)

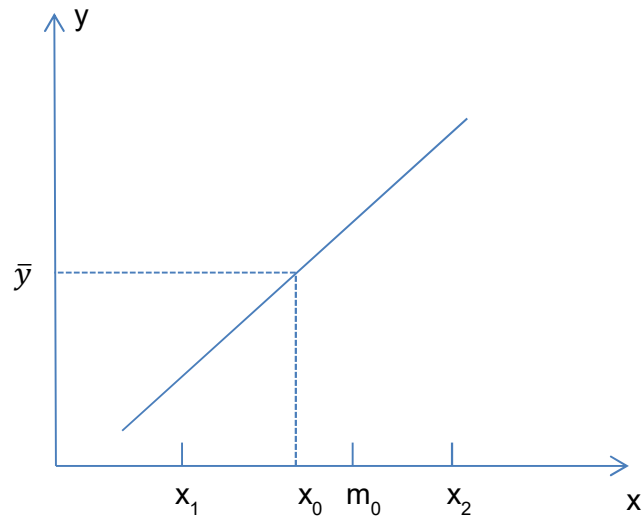


Figure 64 : Représentation d'une droite d'étalonnage

Les limites x_1 et x_2 de l'intervalle de confiance, lorsque x_0 varie, peuvent être obtenues à partir de l'hyperbole d'équation :

$$y = a + bx_0 \pm s_0 \times t_{1-\alpha/2}$$

Avec,

$$s_0 = s \sqrt{\frac{1}{n_0} + \frac{1}{N} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}} \quad (2)$$

s est l'estimation de l'écart-type lié déterminée à partir des étalons moyens ;

N est le nombre total de mesures ayant servi au calcul de la droite d'étalonnage ;

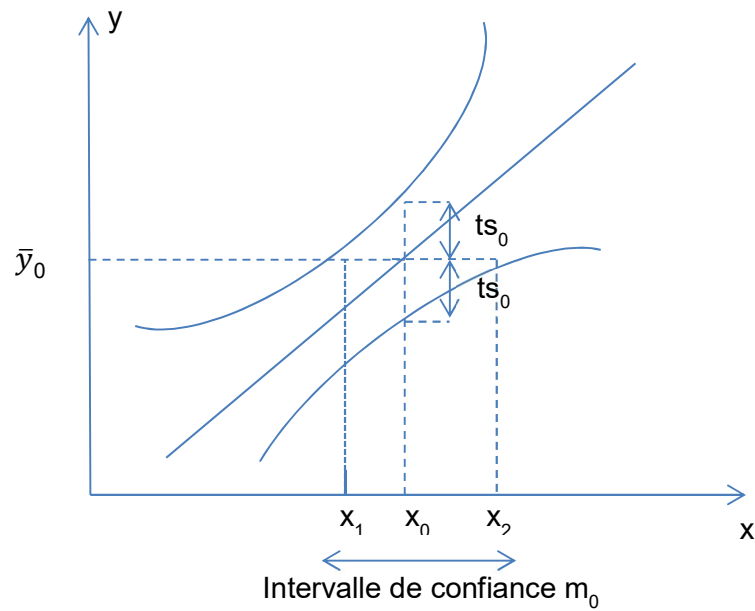
\bar{x} est la valeur moyenne des N mesures ;

$\sum(x_i - \bar{x})^2$ écart entre la valeur moyenne et les valeurs individuelles.

$t_{1-\alpha/2}$ est la valeur de la variable de Student à $(N-2)$ degrés de liberté telle que

$\text{Prob}(|t| < t_{1-\alpha/2}) = 1 - \alpha$

Figure 65 : Représentation de l'intervalle de confiance d'une courbe d'étalonnage



L'écart-type estimé par s_0 correspond à la contribution de deux erreurs :

- Erreur liée à la mesure de y_0 ; variance estimée par $\frac{s^2}{n_0}$
- Erreur liée à l'emploi d'une courbe d'étalonnage. Cette erreur est systématique ; sa variance estimée par $s^2 \left[\frac{1}{N} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right]$

Les limites de détection correspondent ici à la valeur basse de l'intervalle de confiance pour un niveau de confiance pris à 95% ($k=2$).

Annexe 4 : Description de la source d'ionisation et du système orbitrap du spectromètre de masse

La source d'ionisation

Une source d'ionisation douce est privilégiée afin d'éviter la fragmentation des composés organiques pour déterminer leur formule brute et les identifier. L'électrospray a donc été utilisé lors de cette étude. En fonction de la polarité des tensions appliquées, les ions formés peuvent être chargés positivement ou négativement. Dans cette étude, l'électrospray est paramétré pour conduire à la formation d'ion moléculaires protonées $[M-H]^+$. Le principe de l'électrospray (ou ionisation par électronébulisation) est le suivant : des gouttelettes de solutés sont formées à l'extrémité d'un fin capillaire porté à un potentiel élevé. Sous l'effet d'un champ électrique, l'effluent liquide est transformé en nuage de fines gouttelettes (spray) chargées suivant le mode d'ionisation (ici positif).

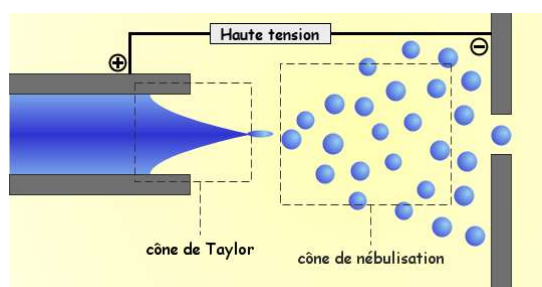


Figure 66 : Schéma de l'électronébulisation

Un courant d'air chaud permet l'évaporation progressive de ces gouttelettes. Leur densité de charge devenant trop importante, les gouttelettes explosent en libérant des microgouttelettes constituées de molécules protonées de l'analyte. Les ions ainsi formés sont ensuite guidés sur deux cônes d'échantillonnage et par la suite vers le système d'analyse orbitrap.

Le système Orbitrap

L'analyseur Orbitrap est basé sur le piégeage d'ions dans un champ électrostatique. Les ions piégés dans l'analyseur décrivent un mouvement rotatoire autour de l'axe central ainsi que des oscillations le long de l'axe z. Le ratio m/z est simplement déduit de la fréquence d'oscillation (ω) des ions le long de l'axe z suivant la relation :

$$\omega = \sqrt{\left(\frac{z}{m}\right)} \cdot k$$

Où z est la charge de l'ion, m la masse de l'ion et k est une constante caractéristique du champ. Tous les ions de même masse vont osciller à une fréquence caractéristique et former des anneaux autour de l'axe central. Les différents paquets d'ions génèrent donc un signal transitoire multifréquence qui est enregistré puis converti en signal exploitable par transformée de Fourier. [HU, 2005 ; MAK, 2010 ; ZUB, 2013]

Annexe 5 : Principe de la scintillation liquide

Lorsque qu'un atome de tritium ou carbone 14 se désintègre, une particule β^- est émise. Celle-ci excite les molécules de solvants présentes dans le liquide scintillant. Il s'agit de molécules organiques aromatiques dont les électrons π absorbent l'énergie libérée. Le nombre de molécules excitées sur la trajectoire d'une particule β^- est proportionnel à l'énergie de la particule. Les molécules de solvant reviennent à leur état fondamental en émettant un photon. Ces derniers sont collectés à l'aide d'une cellule photoélectrique (tube photomultiplicateur constitué d'une photocathode et de dynodes). La photocathode émet des électrons par effet photoélectrique. Les électrons sont ensuite accélérés par un champ électrique pour atteindre les dynodes où ils sont multipliés.

L'amplitude des signaux est proportionnelle au nombre de photoélectrons émis par la photocathode, donc au nombre de photons ayant atteint le photomultiplicateur. Le signal est ensuite mis en forme par un circuit électronique associé.

Le bruit de fond associé aux photomultiplicateurs étant important, le système de détection des électrons intègre deux photodétecteurs fonctionnant en coïncidence pour discriminer le bruit de fond (Figure 67).

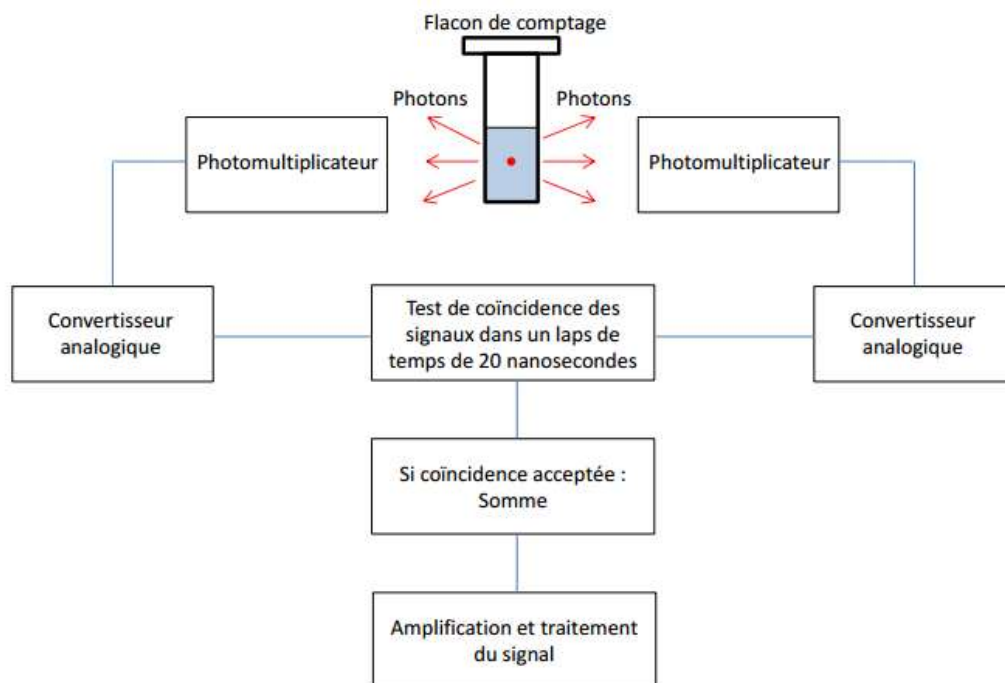


Figure 67 : Chaîne de détection des photons [COT, 2012]

Le système ne prend en compte que les signaux détectés par les deux photomultiplicateurs dans un laps de temps court. Seuls les signaux résultants de la désintégration des radioisotopes sont observés simultanément. De ce fait, ce système permet la réjection du bruit de fond mais entraîne cependant une diminution du rendement de détection.

Annexe 6 : Courbe de quenching du carbone 14 et du tritium réalisée sur le TriCarb LSC

Quenching

Tout phénomène physico-chimique de nature à diminuer l'efficacité lumineuse du scintillateur est nommée « quenching ». Les principaux modes de quenching sont le quenching chimique, le quenching de couleur et le quenching d'ionisation [CAS, 2004].

Le quenching chimique résulte de la présence ou de la formation d'espèces chimiques susceptibles de désexciter les molécules de solvant avant que son énergie ait pu être transférée au photomultiplicateur. Les espèces les plus actives comportent des sites capteurs d'électrons (hydrocarbures halogénés, acides organiques, amines, alcènes aliphatiques, sulfures, cétones hydrocarbures aliphatiques nitrés et oxygène dissous).

Le quenching de couleur résulte de l'absorption des photons de scintillation du fait de la présence d'espèces colorées dans la solution à mesurer ou de la dégradation du scintillateur.

Lorsque la densité locale des espèces excitées est forte, il y a une augmentation de la probabilité de réactions entre ces espèces, donc de désexcitation non radiative. Ce phénomène est connu sous le nom de quenching d'ionisation. Il apparaît lorsque le transfert d'énergie linéique du rayonnement ionisant est élevé.

Dans le cas de l'étude, le quenching chimique est présent de par l'ajout d'espèces acides (acide nitrique) lors des étapes d'analyses du carbone 14, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité lumineuse et donc de l'efficacité de comptage. Cette variation de l'efficacité lumineuse est exprimée par la variation de la valeur du tSIE (transformed Spectral Index of External - TriCarb) ou SQPE (Spectral Quench Parameter of the External standard - Quantulus) lors de l'analyse par scintillation liquide. Une courbe de quenching doit donc être déterminée pour la fenêtre donnée de comptage afin d'obtenir une efficacité de comptage pour le tritium et le carbone 14 en fonction du paramètre de quenching.

Résultats

Pour l'analyse du tritium et du carbone 14 pour les échantillons (effluents) et les standards (courbe de quenching), le liquide scintillant UG LLT (ultima gold low level tritium) a été choisi. En effet, il est réputé performant pour la mesure des émetteurs de faible énergie [PER, 2007].

Les courbes de quenching ont été réalisées avec des mélanges d'eau des Abatilles et de nitrométhane en proportions croissantes et sont reportées dans le Tableau 61. Le blanc est composé d'eau des Abatilles, eau de référence ($\sim 0,5 \text{ Bq.L}^{-1}$) utilisé pour les mesures de tritium [ASN, 2010]. Les zones de comptage sont 0-10 keV (tritium) et 10-156 keV (carbone 14). Le but de ces analyses est de calculer l'efficacité de comptage en fonction du tSIE. Pour faire varier le tSIE, un ajout de nitrométhane (CH_3NO_2 , 18 mol.L^{-1} : Nitrométhane General Purpose Grade, Fisher) est réalisé. Ce composé permet d'augmenter le quenching chimique, donc de diminuer le tSIE et diminuer le signal. L'ajout de nitrométhane est effectué jusqu'à atteindre un tSIE de 90. Au-delà de cette valeur, l'incertitude étant trop élevée pour les faibles activités, le résultat n'est plus interprétable.

Les activités des solutions étalon utilisés pour le tritium et le carbone 14 sont reportées dans le Tableau 60. Le tritium est sous forme eau UP alors que le carbone 14 est sous forme de formate de sodium en milieu NaOH (pH 12).

Tableau 60 : Activité massique des solutions étalon d'eau tritiée et de carbone 14 utilisés pour l'obtention des courbes de quenching

	HTO	¹⁴ C
Activité massique (Bq.g ⁻¹)	(4,91 ± 0,06).10 ³	(5,22 ± 0,05).10 ²

Tableau 61 : Conditions de réalisation des courbes de quenching du tritium et carbone 14 pour le Tri-Carb 2500

	Activité HTO (Bq)	Activité 14C (Bq)	CH ₃ NO ₂ (μL)	LLT (mL)	Eau des Abatilles (mL)	tSIE
1	250	55	0	4	4	300
2	250	55	10	4	4	250
3	250	55	20	4	4	200
4	250	55	30	4	4	175
5	250	55	50	4	4	125
6	250	55	75	4	4	100
7	250	55	100	4	4	75

Le temps de comptage est de 10 min/échantillon ce qui permet d'atteindre une incertitude relative de mesure de 2% (2σ).

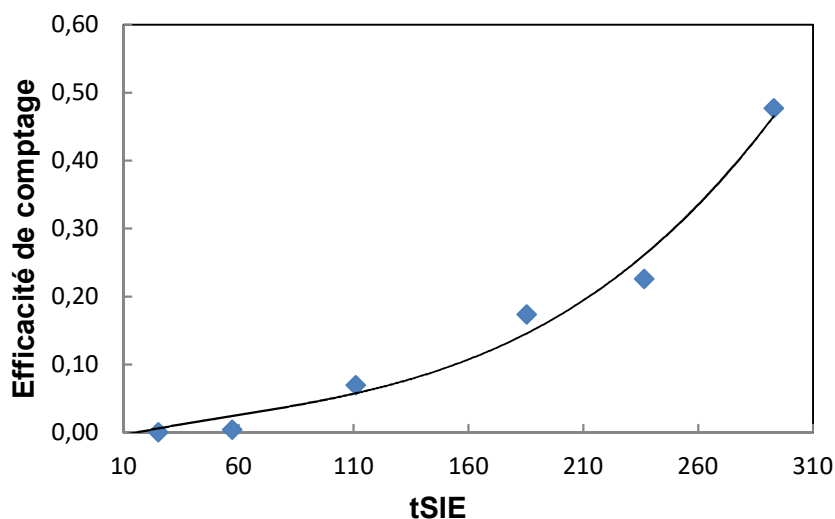


Figure 68 : Efficacité de comptage du carbone 14 en fonction de l'indice de tSIE pour la fenêtre 10-156 keV

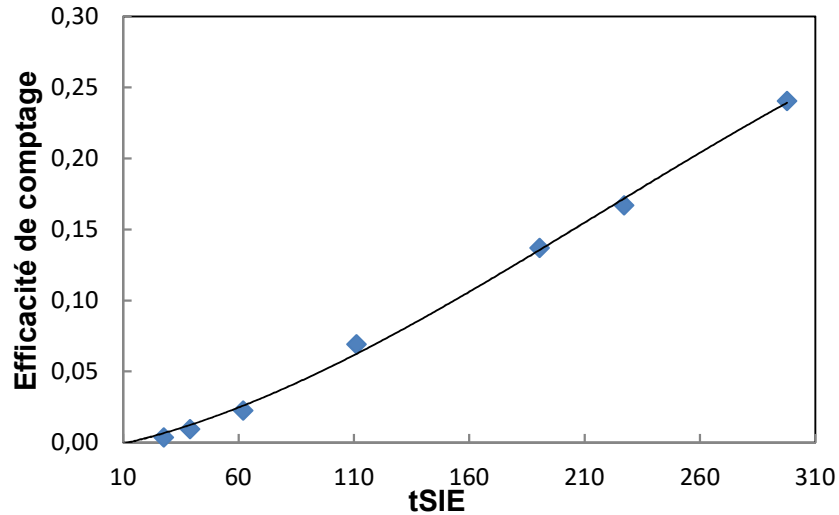


Figure 69 : Efficacité de comptage du tritium en fonction de l'indice de tSIE pour la fenêtre 0-10 keV

Les équations permettant le calcul de l'efficacité de comptage en fonction du tSIE sont les suivantes :

- Tritium : $y = -4,8747E-09x^3 + 3,1585E-06x^2 + 3,0958E-04x - 4,2794E-03$
- Carbone 14 : $y = 2,3185E-08x^3 - 3,8176E-06x^2 + 7,5642E-04x - 1,0992E-02$

Les courbes de quenching déterminées avec l'appareil Quantulus 1220 sont similaires à celles établies pour le TriCarb mais le paramètre de quenching est SQPE. Le scintillateur Quantulus est un appareil de SMART, ainsi les courbes de quenching ne sont pas présentées dans ce manuscrit car elles sont soumises à confidentialité.

Annexe 7 : Détermination du seuil de décision sur l'analyse par scintillation liquide

Le seuil de décision (SD) correspond au risque d'affirmer la présence du radionucléide recherché, alors qu'il n'est pas présent. Ce seuil représente les fluctuations maximales du bruit de fond au-delà desquelles l'activité mesurée est considérée comme vraie (à une probabilité donnée, 5%).

L'équation [ISO 9698 :2010] permettant de calculer ce paramètre est la suivante :

$$C_A^* = k_{1-\alpha} w \sqrt{\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}}$$
$$w = \frac{1}{V \varepsilon f_q}$$

Avec :

- C_A^* : seuil de décision, en becquerels par litre
- $k_{1-\alpha}$: niveau de confiance ($\alpha = 0,05$) $k = 2$
- V : volume de la prise d'essai, en litres
- ε : efficacité de comptage
- f_q : facteur d'affaiblissement lumineux
- r_0 : taux de comptage de l'essai à blanc, en secondes à la puissance moins un
- t_g : durée de comptage de la prise d'essai, en secondes
- t_0 : durée de comptage de l'essai à blanc, en secondes

Les conditions à remplir pour l'échantillon (essai à blanc, prise d'essai, étalonnage) et les mesurages doivent être :

- même type de flacon de comptage
- même géométrie de remplissage
- même cocktail scintillant
- même proportion entre la prise d'essai et le cocktail scintillant
- stabilité de la température du matériel de détection
- valeur de l'indicateur d'affaiblissement lumineux incluse dans la courbe d'étalonnage

Résultats

Les différents seuils de décision sont calculés pour chaque prise d'essai (Tableau 62). Pour le spectromètre TriCarb, les seuils de décisions sont données pour un tSIE moyen de 300. En effet le SD étant dépendant de l'efficacité de comptage, si le tSIE varie, le SD devra être recalculé.

Pour l'analyse de l'effluent brut et des volumes morts, le TriCarb a été utilisé car les activités sont suffisamment importantes pour être quantifiables. Pour les analyses du post volume mort et des collections de fractions des molécules organiques, l'activité attendue étant plus faible,

le quantulus (bas bruit de fond) a été utilisé afin d'obtenir des SD plus basse. Les temps de comptage sont les suivants :

- Tricarb LSC : 120 min
- Quantulus 1220 : 1320 min

Tableau 62 : Détermination des seuils de décision pour les spectromètres Tri-Carb et Quantulus (3 analyses par échantillon)

Analyse	Volume prise d'essai (mL)	TriCarb		Quantulus	
		SD ³ H (Bq.L ⁻¹)	SD ¹⁴ C (Bq.L ⁻¹)	SD ³ H (Bq.L ⁻¹)	SD ¹⁴ C (Bq.L ⁻¹)
Effluent brut (ou blanc)	8	2,62	1,14	(0,60)	(0,38)
Post volume mort (mode cation)	7,2	2,91	1,27	(0,77)	(0,42)
Post volume mort (mode anion)	5,1	4,11	1,80	(0,94)	(0,59)
Volume mort (mode cation)	2,9	(7,23)	(3,16)	1,66	1,05
Volume mort (mode anion)	1,7	(12,34)	(5,40)	2,83	1,79
Collection molécules cationiques	0,9	(23,32)	(10,21)	5,35	3,38
Collection molécules anioniques	0,3	(69,95)	(30,62)	16,04	10,14

Annexe 8 : Courbe de calibration réalisée par chromatographie ionique pour les molécules organiques suivantes : morpholine, méthanoate, éthanoate

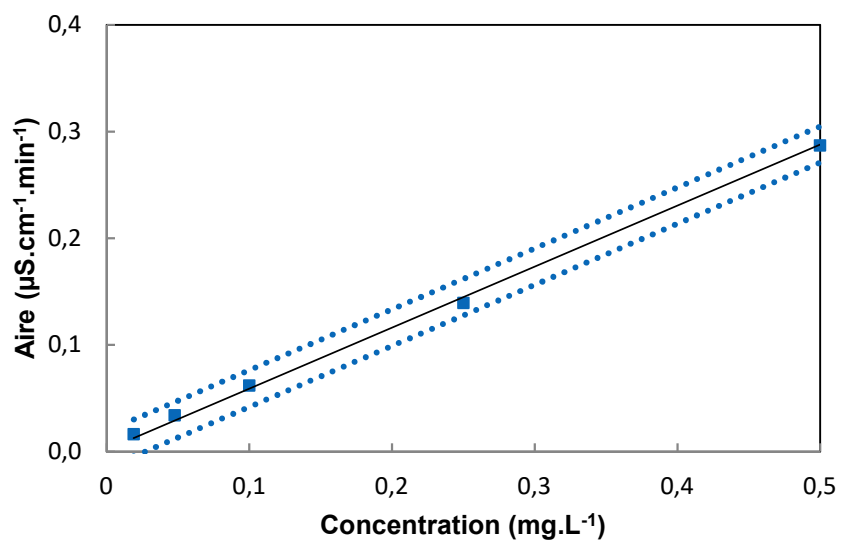


Figure 70 : Courbe d'étalonnage de la morpholine

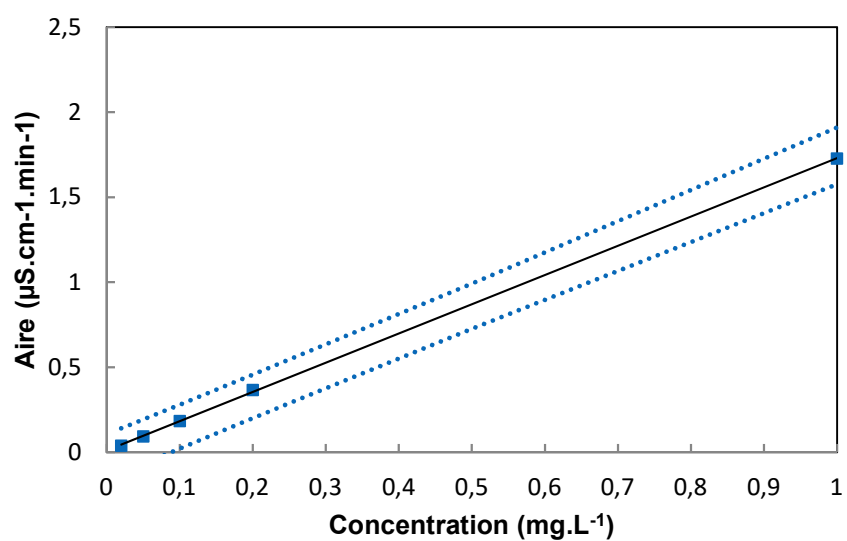


Figure 71 : Courbe d'étalonnage de l'éthanoate

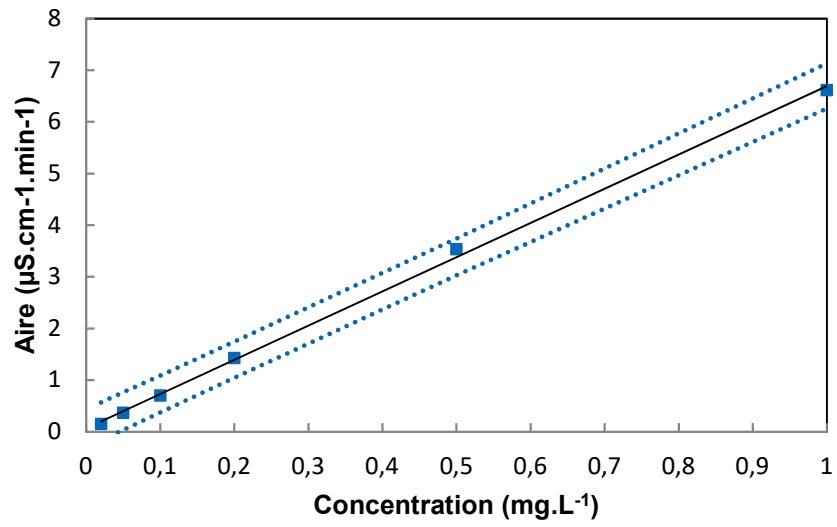


Figure 72 : Courbe d'étalonnage du méthanoate

Annexe 9 : Chromatogramme et temps de rétention associés aux ions inorganique en mode cation et anion

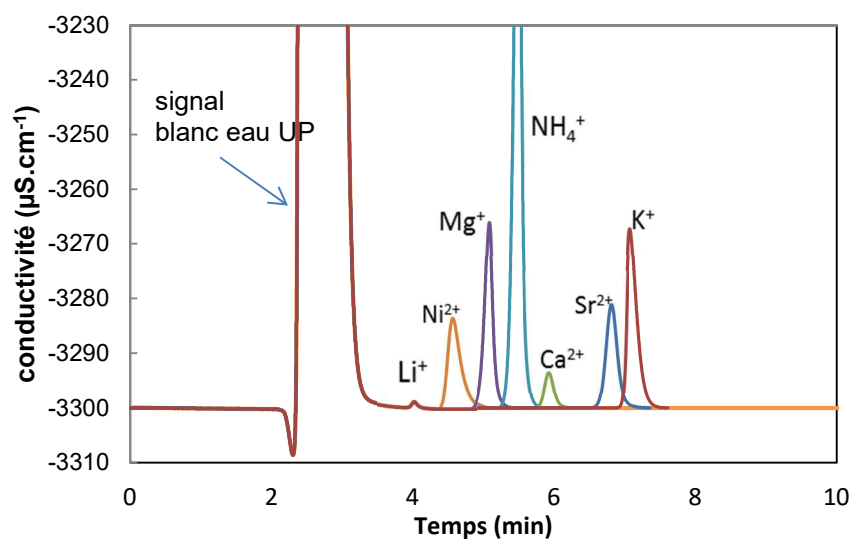


Figure 73 : Chromatogramme de solutions standard (10 mg.L⁻¹, excepté Li : 1 mg.L⁻¹) de cation inorganique (Lithium, nickel, magnésium, ammonium, calcium, strontium, potassium)

Tableau 63 : Temps de rétention des cations inorganiques analysés par chromatographie ionique

Tr (min)	Identification
4,00	Lithium
4,55	Nickel
4,90	Sodium
5,07	Magnésium
5,49	Ammonium
5,90	Calcium
6,79	Strontium
7,07	Potassium

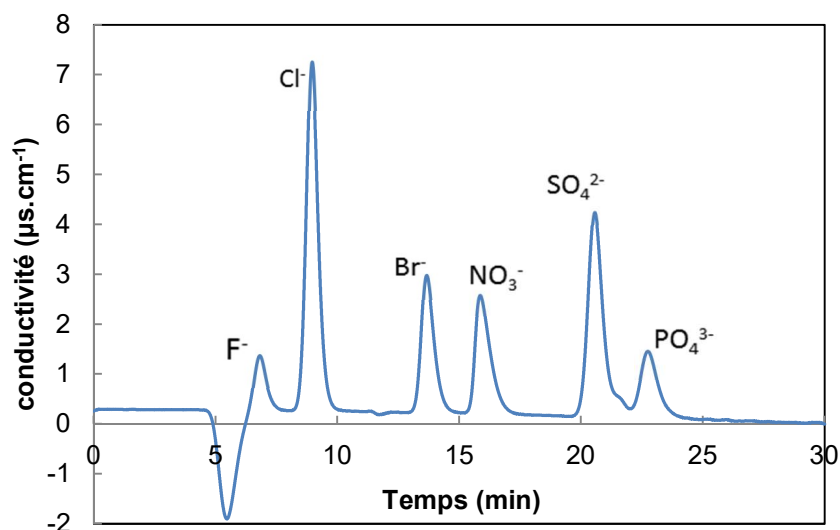


Figure 74 : Chromatogramme de solution standards (10 mg.L⁻¹, excepté fluor : 1mg.L⁻¹) d'anion inorganique (fluor, chlorure, bromure, nitrate, sulfate et phosphate)

Tableau 64 : Temps de rétention d'anions inorganiques analysés (Cl)

Tr (min)	Identification
6,77	Fluor
8,90	Chlorure
10,57	Nitrite
13,64	Bromure
15,86	Nitrate
20,65	Sulfate
22,74	Phosphate

Annexe 10 : Analyse par spectrométrie de masse pour l'identification des amines après complexation avec le chlorure de dansyl

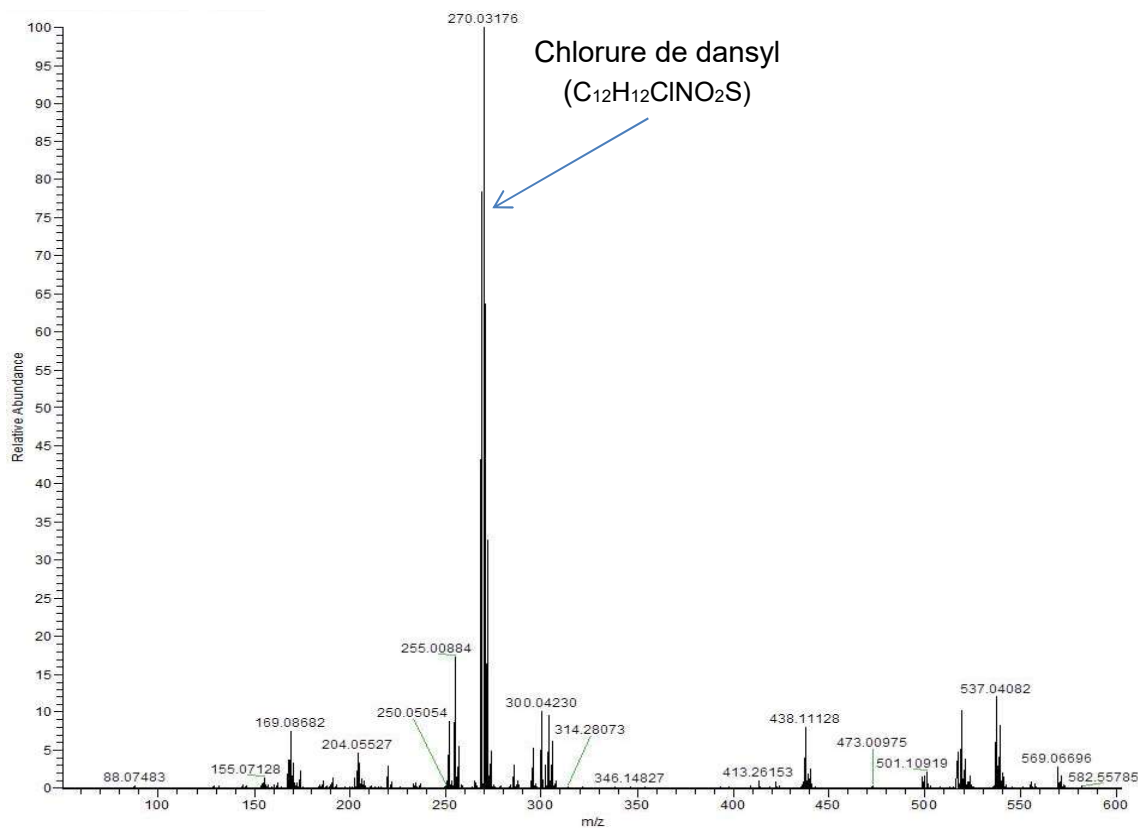


Figure 75 : Spectre de masse du chlorure de dansyl (electrospray en mode positif)

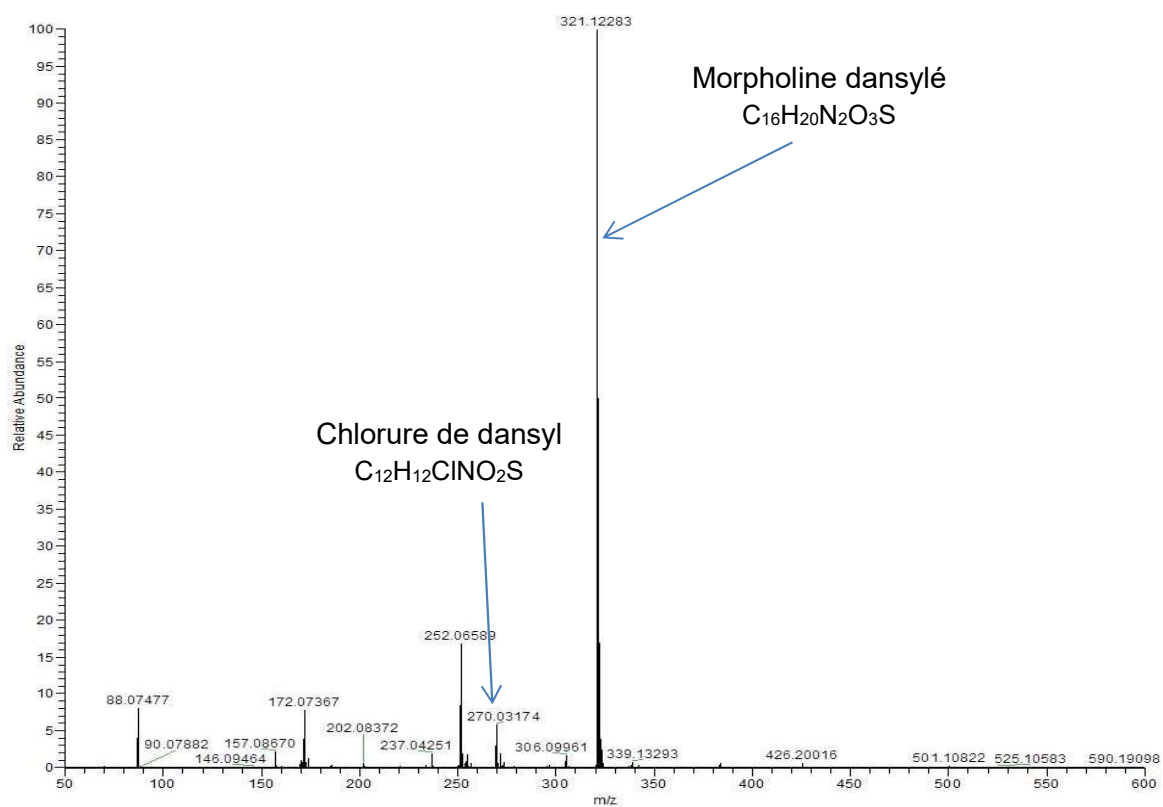


Figure 76 : Spectre de masse de la morpholine dansylée (electrospray en mode positif)

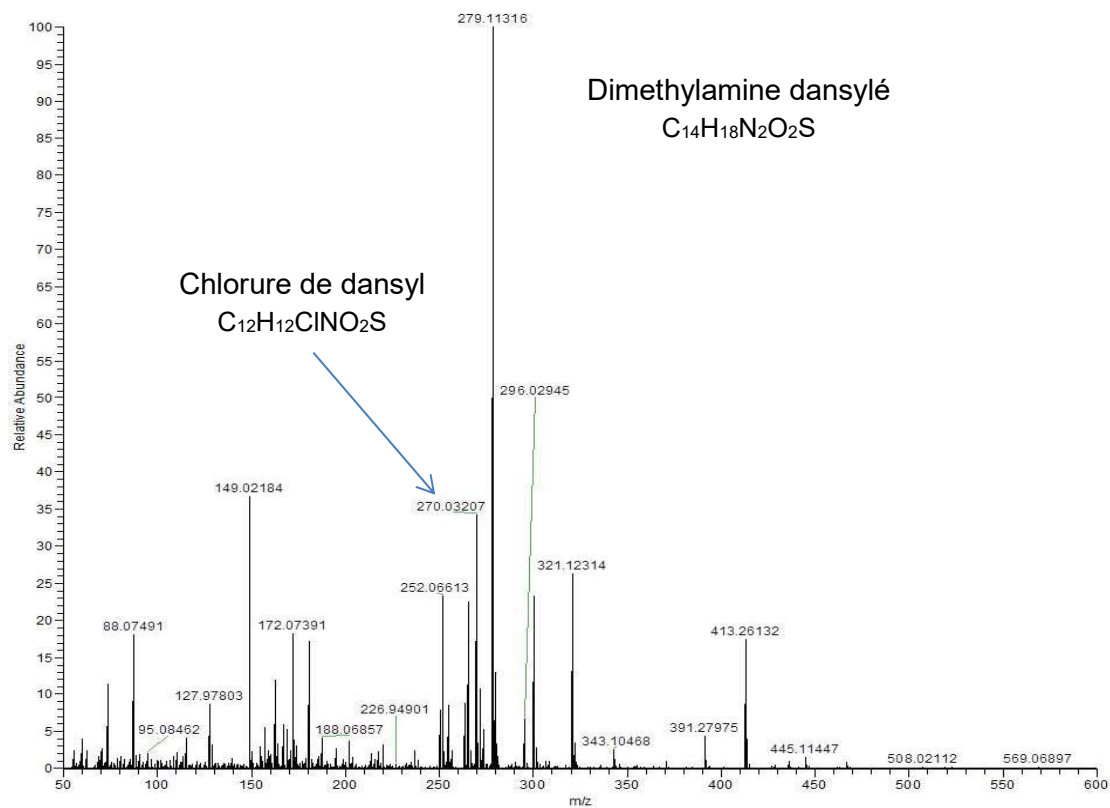


Figure 77 : Spectre de masse de la diméthylamine dansylée (electrospray en mode positif)

Annexe 11 : Incertitude de mesure

Incertitude de mesure [NF ISO/CEI GUIDE 98-3]

Pour l'ensemble des résultats une incertitude est donnée, il est donc important de comprendre ce terme et de savoir comment il est déterminé. La méthode du GUM²¹ a été utilisée et décrite dans la suite de cette partie.

Signification du terme « Incertitude de mesure »

1. Le but d'une mesure est de fournir des informations sur une grandeur d'intérêt, un « mesurande ». Le mesurande peut être le volume d'un récipient, la concentration d'un composé...
2. Lorsqu'une grandeur est mesurée, le résultat dépend du système de mesure, de la procédure de mesure, de la compétence de l'opérateur, de l'environnement ainsi que d'autres facteurs [BEL, 1999]
3. L'incertitude est un paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande.
 - a. Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type ou la demi-largeur d'un intervalle de niveau de confiance déterminé.
 - b. L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écarts-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écarts-types, sont évaluées en admettant des lois de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations.
 - c. Il est entendu que le résultat du mesurage est la meilleure estimation de la valeur du mesurande, et que toutes les composantes de l'incertitude, y compris celles qui proviennent d'effets systématiques, telles que les composantes associées aux corrections et aux étalons de référence, contribuent à la dispersion.

À chaque résultat du mesurande est associé une incertitude-type (écart-type). L'incertitude élargie sera alors un multiple de l'incertitude type. Le résultat définit alors un intervalle dans lequel on peut espérer trouver un grand nombre de valeurs qui peuvent raisonnablement être attribuées au mesurande considéré.

Méthode du GUM

Le calcul des incertitudes de mesure selon le GUM, est basé sur le modèle de la mesure, c'est-à-dire sur une description mathématique du processus utilisé pour déterminer le résultat du mesurage. Les variables de ce modèle sont les grandeurs d'entrée qui sont estimées. Les composantes de l'incertitude de mesure sont alors les incertitudes associées aux estimations des grandeurs d'entrée. Ces composantes représentent des incertitudes provenant de phénomènes aléatoires et systématiques.

Il existe deux grands types d'évaluation des composantes d'incertitudes, à savoir :

²¹ GUM : *Guide to the expression of Uncertainty in Measurement*

- Les composantes de type A qui sont évaluées par des méthodes statistiques à partir de séries d'observations
- Les composantes de type B qui correspondent aux autres composantes. Celles-ci sont des grandeurs issues de jugement d'expert, d'informations de la bibliographie, des certificats d'étalonnage,...

Dans la méthode analytique du GUM, l'incertitude finale, également appelée incertitude composée est obtenue en propageant les composantes élémentaires à l'aide d'une approximation linéaire déduite du modèle de la mesure.

Le schéma suivant décrit les 4 étapes du principe de la méthode du GUM.

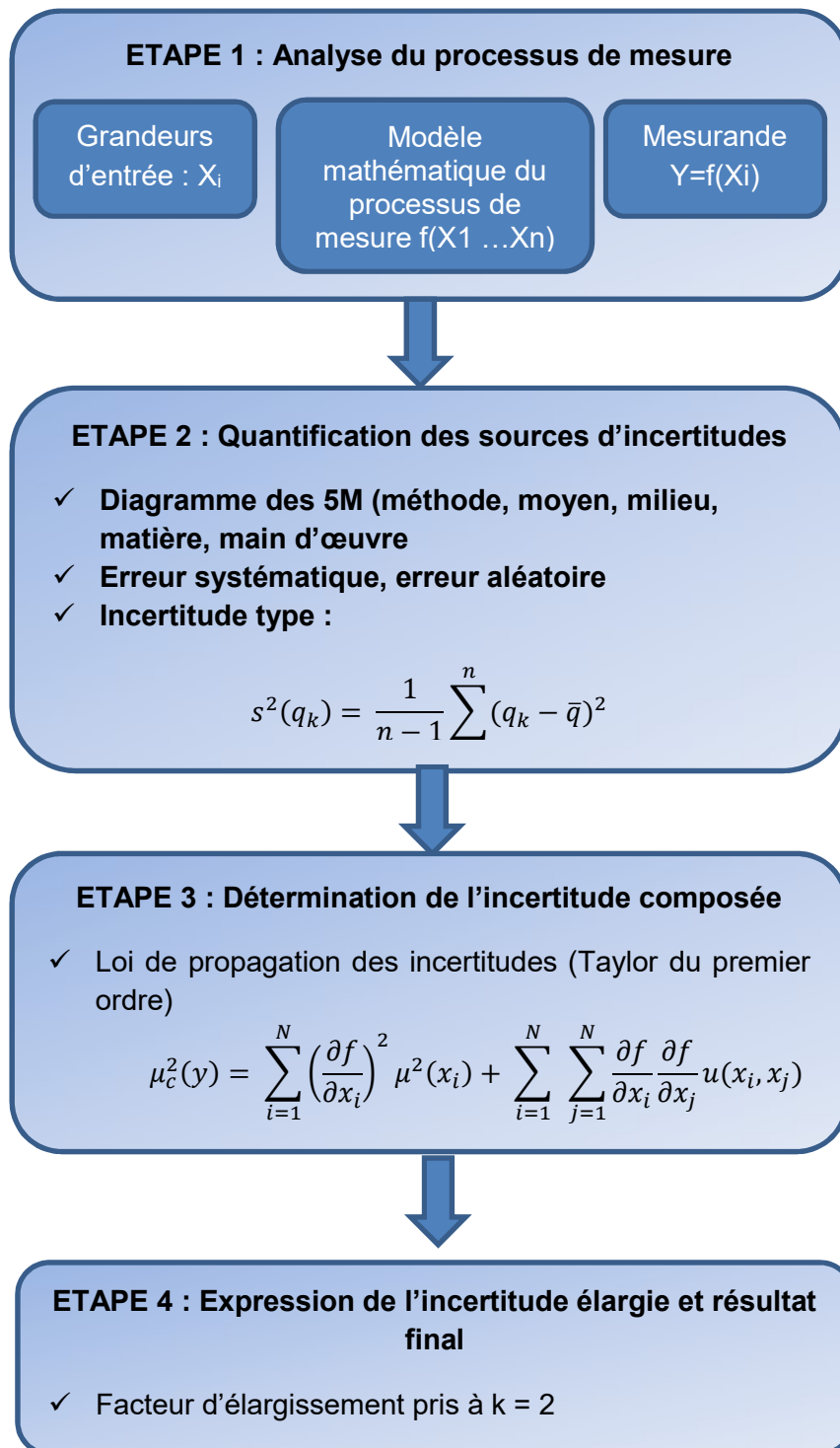


Figure 78 : Schéma du protocole de la méthode du GUM

Etape 1 : Analyse du processus de mesure

- Identification des causes d'erreurs

Il s'agit d'identifier les différents paramètres qui peuvent influencer le résultat de mesures. La méthode utilisée afin d'identifier les causes d'erreurs est le diagramme des 5M (ou diagramme d'Ishikawa – Figure 79)

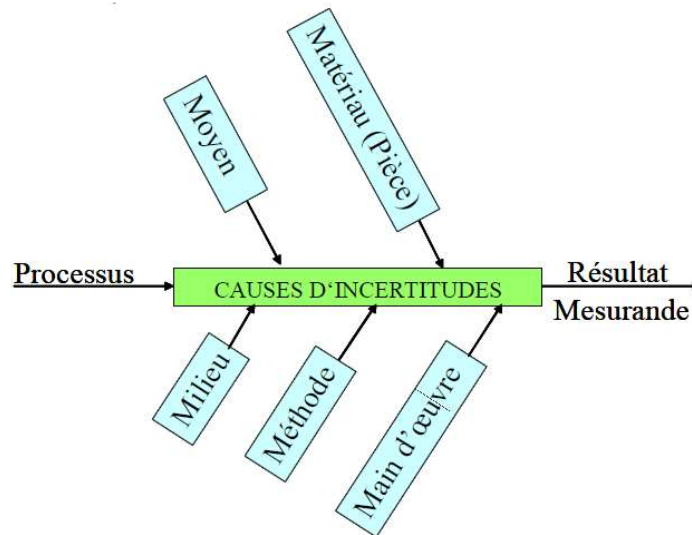


Figure 79 : Diagramme d'Ishikawa

Les erreurs de mesures résultent de :

- l'erreur aléatoire, qui fluctue de manière imprévisible lorsqu'un mesurage est répété dans des conditions maintenues aussi constantes que possible (répétabilité).
- L'erreur systématique, qui est pratiquement constante ou qui évolue lentement et régulièrement en fonction des conditions expérimentales.

On peut donc écrire :

$$\text{Résultat de mesure} = \text{valeur vraie} + \text{erreur aléatoire} + \text{erreur systématique}$$

- Modélisation mathématique du processus de mesure

Modéliser le processus de mesures consiste à écrire le modèle mathématique qui relie le mesurande (Y), aux grandeurs d'influence (X_1, X_2, \dots, X_n) qui contribuent significativement à l'incertitude de mesure, sous forme : $Y=f(X_1, X_2, \dots, X_n)$.

Etape 2 : Quantification des sources d'incertitude

Il s'agit de quantifier les grandeurs influentes identifiées par le diagramme des 5M en explicitant la notion d'incertitude-type. Les différentes sources d'incertitude sont évaluées par les méthodes de type A ou B

- Méthode d'évaluation de type A : grandeur d'entrée étudiable par une série statistique dont on calculera la moyenne et la variance à travers l'exploitation des données expérimentales.

- Méthode d'évaluation de type B : par un jugement scientifique fondé sur toutes les informations disponibles. Ces informations peuvent être issues des certificats d'étalonnage, des jugements d'experts, de la bibliographie,...

Pour caractériser les erreurs aléatoires, il suffit de répéter le mesurage, on tient compte de cette erreur en calculant la moyenne arithmétique (\bar{q}) de l'ensemble des valeurs et on indique une incertitude fonction de la distribution obtenue. L'erreur aléatoire est caractérisée par l'écart type de la distribution obtenue. (Incertitude type A)

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k$$

\bar{q} est la moyenne arithmétique pour laquelle on a obtenu n observations indépendantes q_k dans les mêmes conditions de mesures.

A partir de cette moyenne, il est possible de calculer l'écart-type expérimental d'après l'équation suivant :

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2$$

Compenser les erreurs systématiques n'est pas aisé. Il faut avant tout en connaître les causes et appliquer des corrections nécessaires sur le résultat de mesure. Toute erreur systématique connue doit être corrigée. Néanmoins, il existe des erreurs systématiques que l'on ne peut pas corriger, il faut alors les estimer et en déduire une contribution en termes d'incertitude de mesure.

L'incertitude affichée doit donc toujours être supérieure à \pm l'erreur systématique et contenir la valeur vraie (Figure 80) [BIN, 2006].

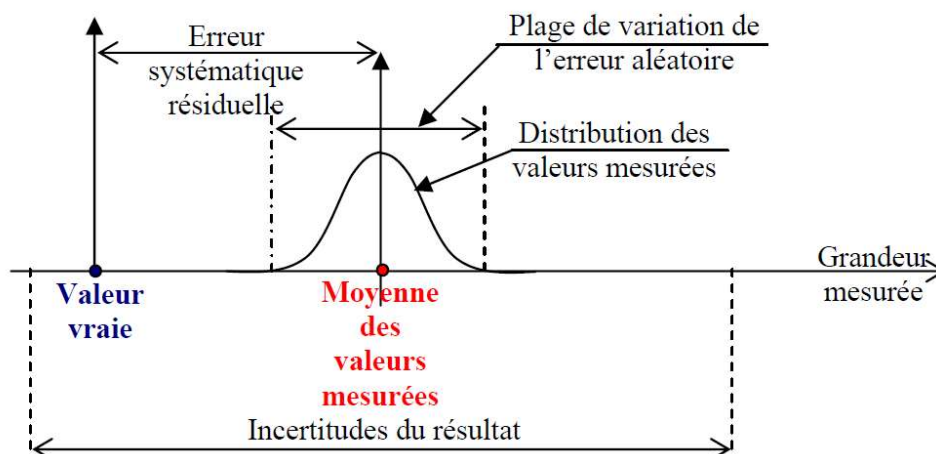


Figure 80 : Erreurs aléatoires, erreur systématique résiduelle et incertitudes du résultat

Etape 3 : Détermination de l'incertitude composée

Une fois les incertitudes-types quantifiées, l'incertitude composée est estimée. C'est la racine carrée de la variance composée $\mu_c^2(y)$, donnée par

$$\mu_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \mu^2(x_i)$$

où f est la fonction donnée dans l'équation $Y=f(X_1, X_2, \dots, X_n)$. Chaque $u(x_i)$ est une incertitude-type évaluée comme décrit dans la partie 3.3.2.2. L'incertitude composée $u_c(y)$ est un écart type estimé et caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient être raisonnablement attribuées au mesurande Y .

Cette équation et sa contrepartie pour les grandeurs d'entrée corrélées (équation ci-dessous), fondées toutes les deux sur une approximation en série de Taylor du premier ordre, expriment ce qui est la loi de propagation de l'incertitude.

$$\mu_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \mu^2(x_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (\text{Éq. 1})$$

Avec $u(x_i, x_j)$ la covariance des composantes x_i et x_j

Dans le cadre de l'étude, l'incertitude composée (première équation) a été utilisée pour l'ensemble des résultats obtenus.

Etape 4 : Expression de l'incertitude élargie et du résultat final

L'incertitude élargie s'obtient en multipliant l'incertitude composée par un facteur d'élargissement k . Dans le cadre de l'étude une valeur de k égale à 2 a été prise. Ce qui correspond, dans le cas d'une loi normale, à une probabilité de 95% que la valeur vraie du mesurande se trouve dans l'intervalle de confiance ($E \pm 2 \cdot u_c$, où E est l'espérance mathématique et u_c est l'incertitude composée).

Annexe 12 : Références des autres techniques utilisées lors de cette étude

Le tableau suivant présente les différentes techniques utilisées lors de l'étude ainsi que leur référence.

Tableau 65 : Références des techniques utilisées et leur utilisation associée

Techniques	Utilisation	Référence
Spectrophotomètre UV-Visible	Analyse du complexe Fe-EDTA	Agilent Carry UV 60
ICP-MS	Analyse des ions inorganiques	Thermo Electron – Xseries 2
pH mètre	Détermination du pH du condensat après acidification	Metrohm 6.0238.000 (pH 0-14 ; sonde Pt1000)
Balance	Préparation des solutions standards	ME215P – Sartorius (précision : 0,01mg)

Liste des figures

<i>Figure 1</i> : Exemple de Schéma représentatif d'un CNPE de type REP (circuit semi-ouvert) [MAB, 2012]	12
<i>Figure 2</i> : Schéma d'un assemblage combustible.....	13
<i>Figure 3</i> : Schéma des réactions de fission [THI, 2014].....	14
<i>Figure 4</i> : Schéma du circuit secondaire d'une centrale REP [DEL, 2010].....	14
<i>Figure 5</i> : Circuits de traitement des fluides primaires et secondaire d'une centrale REP 900 MWe (donnée EDF)	15
<i>Figure 6</i> : Schéma de principe du RCV d'une centrale de type REP.....	16
<i>Figure 7</i> : Schéma simplifié du circuit de traitement des effluents primaires (TEP).....	17
<i>Figure 8</i> : Schéma simplifié du circuit de traitement des effluents usés (TEU) (donné EDF).....	18
<i>Figure 9</i> : Schéma du circuit APG sur le pallier 900 MWe [MAB, 2012].....	19
<i>Figure 10</i> : Schéma de collecte des effluents liquides	21
<i>Figure 11</i> : Principales voies de dégradation thermique de la fonction triméthyl ammonium greffée sur les REI anioniques [MEG, 2006].....	25
<i>Figure 12</i> : Molécules organiques susceptibles d'être retrouvées dans les effluents liquides	40
<i>Figure 13</i> : Démarche expérimentale pour l'identification et la quantification des molécules organiques	43
<i>Figure 14</i> : Démarche expérimentale pour la séparation et l'identification des fractions de carbone 14 et tritium.....	44
<i>Figure 15</i> : Chromatographie ionique Metrohm IC-compact 881 avec passeur d'échantillons	50
<i>Figure 16</i> : HPLC Dionex UltiMate 3000	53
<i>Figure 17</i> : COT-mètre Shimadzu TOC V CSH.....	54
<i>Figure 18</i> : Spectromètre de masse ESI-Orbitrap	55
<i>Figure 19</i> : Réaction de complexation du chlorure de dansyl avec les amines primaire et secondaire.....	56
<i>Figure 20</i> : Schéma de l'évaporateur rotatif utilisé pour la distillation sous pression réduite	58
<i>Figure 21</i> : Distillation en série : représentation schématique des différentes étapes	61
<i>Figure 22</i> : Quantité de morpholine récupérée dans le condensat en fonction du nombre de distillations successives effectuées	62
<i>Figure 23</i> : Pourcentage des molécules organiques dans le condensat en fonction de la concentration initiale introduite	62
<i>Figure 24</i> : Spectromètre à scintillation liquide TriCarb 3170 TR/SL.....	64
<i>Figure 25</i> : Spectromètre à scintillation liquide (bas bruit de fond) Quantulus 1220	64
<i>Figure 26</i> : Principe de la scintillation liquide [COT, 2012]	65
<i>Figure 27</i> : Spectre d'une solution standard tritium (orange) ; spectre d'une solution de tritium et carbone 14 (rose) ; spectre d'une solution standard carbone 14 (vert)	65
<i>Figure 28</i> : Oxidizer PerkinElmer modèle 307	67
<i>Figure 29</i> : Représentation de l'hydrazine	73
<i>Figure 30</i> : Représentation du dansylhydrazine.....	73
<i>Figure 31</i> : Evolution du composé de dansylhydrazine au cours du temps par spectrophotométrie UV-Visible [Hydrazine : 10^{-4} mol.L ⁻¹].....	74
<i>Figure 32</i> : Réaction bilan de formation du dérivé hydrazine-DAB	74

<i>Figure 33</i> : Réaction entre un aldéhyde et une amine pour former une imine avec R et R ₁ =H, R ₂ = C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂	75
<i>Figure 34</i> : Spectres UV-visible avant (bleu) et après dérivatisation (vert) de l'hydrazine avec le DAB ([Hydrazine] : 2.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ ; [DAB] :1.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹)	75
<i>Figure 35</i> : Spectres UV-visible du DAB seul (violet) et du composé dérivé avec l'hydrazine (vert) ([DAB] 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , [Hydrazine] 5.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹)	76
<i>Figure 36</i> : Courbe d'étalonnage du composé DAB-Hydrazine.....	76
<i>Figure 37</i> : Effet de la dérivatisation de l'hydrazine par le DAB avec le chromatogramme avant (rouge) et après (bleu) dérivatisation (Acétonitrile/eau : 85/15 (% volume), débit : 1mL.min ⁻¹) ...	77
<i>Figure 38</i> : Spectre d'absorption UV-visible de l'EDTA ([EDTA] = 3.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ ; pH 11,48).	78
<i>Figure 39</i> : Spectre d'absorption UV-visible de l'EDTA ([EDTA] = 3.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹) pour différents pH	79
<i>Figure 40</i> : Evolution du pourcentage d'amine sous forme neutre en fonction du pH dans la molécule d'EDTA et son modèle (moindres carrés).....	79
<i>Figure 41</i> : Chromatogramme de l'EDTA ([EDTA] = 2,5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹) obtenu après séparation sur colonne échangeuse d'anion et détection spectrophotométrique UV-Vis. Eluant : NaOH 40 mM.....	80
<i>Figure 42</i> : Evolution de la concentration en EDTA en fonction de l'absorbance	81
<i>Figure 43</i> : Comparaison des spectres d'absorption du Fe(III) et du complexe Fe-EDTA.....	83
<i>Figure 44</i> : Courbe de calibration du complexe FeEDTA ⁻ en fonction de la concentration d'EDTA ([Fe(III)] ₀ = 10 ⁻³ mol.L ⁻¹).....	84
<i>Figure 45</i> : Analyse par CI des espèces cationiques présentes dans l'échantillon Chinon_Février_2015.....	86
<i>Figure 46</i> Analyse par CI des espèces cationiques présentes dans l'échantillon Chinon_Mars_2015.....	87
<i>Figure 47</i> : Analyse par CI des espèces anioniques présentes dans l'échantillon Chinon_Février_2015.....	88
<i>Figure 48</i> : Analyse par CI des espèces anioniques présentes dans l'échantillon Chinon_Mars_2015.....	88
<i>Figure 49</i> : Identification de l'hydrazine sur l'échantillon Chinon_février_2015, composé dérivé (en rouge).....	89
<i>Figure 50</i> : Analyse spectrophotométrique UV-Vis de l'échantillon Chinon_février_2015.....	90
<i>Figure 51</i> : Spectre UV-visible du complexe FeEDTA ⁻ après complexation sur l'échantillon Chinon_Février_2015.....	91
<i>Figure 52</i> : Diméthylamine dansylée.....	94
<i>Figure 53</i> : Morpholine dansylée	94
<i>Figure 54</i> : Effet de la distillation sous pression réduite sur le chromatogramme de Chinon_Février_2015 (analyse des cations) échantillon brut (rouge) et condensat (bleu)	99
<i>Figure 55</i> : Effet de la distillation sous pression réduite sur le chromatogramme de Chinon_Mars_2015 (analyse des cations) échantillon brut (rouge) et condensat (bleu)	100
<i>Figure 56</i> : Mise en évidence par chromatographie de partage en phase inverse d'un nouveau composé aminé (après complexation avec le chlorure de dansyl).....	101
<i>Figure 57</i> : Effet de la distillation sous pression réduite sur le chromatogramme de Chinon_Mars_2015 (analyse des anion) échantillon brut (rouge) et condensat (bleu).....	102
<i>Figure 58</i> : Effet de la distillation sous pression réduite sur le chromatogramme de Chinon_Février_2015 (analyse des anion) échantillon brut (rouge) et condensat (bleu).....	102
<i>Figure 59</i> : Identification du volume mort d'une analyse CI (mode «cation»)	104
<i>Figure 60</i> : Chromatogramme obtenu pour le complexe Ni-EDTA et l'EDTA seul.....	112

<i>Figure 61</i> : Fenêtres de comptage du ^{63}Ni , ^{14}C et ^3H dans les conditions expérimentales du condensat acidifié.....	112
<i>Figure 62</i> : Constitution des prélèvements et analyses radiochimiques des effluents des bâches KER/SEK	118
<i>Figure 63</i> : Schéma du système utilisé sur la chromatographie ionique pour la détection des anions avec supprimeur MSM et MCS.....	119
<i>Figure 64</i> : Représentation d'une droite d'étalonnage.....	121
<i>Figure 65</i> : Représentation de l'intervalle de confiance d'une courbe d'étalonnage	122
<i>Figure 66</i> : Schéma de l'électronébulisation	123
<i>Figure 67</i> : Chaîne de détection des photons [COT, 2012]	124
<i>Figure 68</i> : Efficacité de comptage du carbone 14 en fonction de l'indice de tSIE pour la fenêtre 10-156 keV.....	126
<i>Figure 69</i> : Efficacité de comptage du tritium en fonction de l'indice de tSIE pour la fenêtre 0-10 keV.....	127
<i>Figure 70</i> : Courbe d'étalonnage de la morpholine	130
<i>Figure 71</i> : Courbe d'étalonnage de l'éthanoate	130
<i>Figure 72</i> : Courbe d'étalonnage du méthanoate.....	131
<i>Figure 73</i> : Chromatogramme de solutions standard (10 mg.L ⁻¹ , excepté Li : 1 mg.L ⁻¹) de cation inorganique (Lithium, nickel, magnésium, ammonium, calcium, strontium, potassium).....	132
<i>Figure 74</i> : Chromatogramme de solution standards (10 mg.L ⁻¹ , excepté fluor : 1mg.L ⁻¹) d'anion inorganique (fluor, chlorure, bromure, nitrate, sulfate et phosphate).....	133
<i>Figure 75</i> : Spectre de masse du chlorure de dansyl (electrospray en mode positif)	134
<i>Figure 76</i> : Spectre de masse de la morpholine dansylée (electrospray en mode positif) ...	135
<i>Figure 77</i> : Spectre de masse de la diméthylamine dansylée (electrospray en mode positif)	135
<i>Figure 78</i> : Schéma du protocole de la méthode du GUM	Erreur ! Signet non défini.
<i>Figure 79</i> : Diagramme d'Ishikawa	139
<i>Figure 80</i> : Erreurs aléatoires, erreur systématique résiduelle et incertitudes du résultat....	140

Liste des tableaux

Tableau 1 : Détermination des doses de rayonnement absorbées par des lits de REI en exploitation sur les REP (modélisation à l'aide du code PANTHERE) [MOL, 2004]	26
Tableau 2 : Inventaire des substances susceptibles d'être présentes dans les effluents liquides de centrales.....	29
Tableau 3 : Caractéristiques physiques du tritium [BEL, 1996] [LNHB, 2014]	30
Tableau 4 : Inventaire 2008 du tritium et ses rejets en France.....	31
Tableau 5 : DPUI chez l'adulte en fonction de la forme physico-chimique et du mode d'incorporation [ASN, 2010].....	34
Tableau 6 : Caractéristiques physiques du carbone 14 [AND, 2008] [LNHB, 2014]	35
Tableau 7 : Inventaire 2008 du carbone 14 et ses rejets en France.....	36
Tableau 8 : Spéciation du carbone 14 dans le fluide primaire d'un REP à différentes périodes sur une centrale aux Etats-Unis [EPRI, 1995].....	37
Tableau 9 : Molécules organiques marquées au carbone 14 présentes au sein du fluide primaire d'un REP (Etats-Unis) [EPRI, 1999].....	37
Tableau 10 : pKa des molécules organiques présentes au sein des effluents liquides [SER, 1979]	40
Tableau 11 : Composition des échantillons KER du CNPE de Chinon prélevé en février et mars 2015	42
Tableau 12 : Conditions de conservation et de stockage des prélèvements des bâches KER/SEK [NF EN ISO 5667-3].....	48
Tableau 13 : Conditions d'utilisation des modes de détection cationique et anionique pour l'analyse des étalons et échantillons.....	51
Tableau 14 : Conditions d'analyses pour l'analyse des étalons et échantillons sur une colonne échangeuse d'ion	52
Tableau 15 : Conditions d'analyses pour l'analyse des étalons et échantillons en mode gradient phase inverse	53
Tableau 16 : Caractéristiques de fonctionnement du système de lyophilisation.....	57
Tableau 17 : Constantes thermodynamiques des molécules organiques utilisées pour l'étude comparative [CAM, 1999] et température d'ébullition des molécules organiques dans les conditions de l'étude (100 mbar)	58
Tableau 18 : Pourcentage d'eau sublimé (ou évaporé) pour la lyophilisation et la distillation.....	59
Tableau 19 : Pourcentage de molécule organique résiduelles dans le condensat après lyophilisation ou distillation sous pression réduite.....	60
Tableau 20 : Pourcentage de morpholine restant dans le condensat après distillation ; durée de l'expérience en fonction du volume de la prise d'essai	60
Tableau 21 : Pourcentage des molécules organiques (MO) dans le condensat en fonction de leur température d'ébullition [Concentration initiale : 10^{-2} mg.L ⁻¹].....	63
Tableau 22 : Détermination des seuils de décision pour les spectromètres Tri-Carb et Quantulus.....	66
Tableau 23 : Limites de détection et de quantification des molécules organiques analysées par chromatographie ionique	72
Tableau 24 : Constantes de formation des différents complexes d'EDTA avec les cations à 25°C [REI, 1963]	82
Tableau 25 : Quantité de complexe (en mol) obtenue en fonction de la quantité d'EDTA initialement introduite (en mol). Calcul réalisé avec PhreeqC.	82

Tableau 26 : Concentrations utilisées pour la simulation d'un effluent liquide issu d'un CNPE	83
Tableau 27 : Spéciation des espèces Métaux-EDTA réalisée à partir de Phreeqc 3.3.....	83
Tableau 28 : Limites de détection et de quantification des molécules organiques	85
Tableau 29 : Identification et quantification des composés cationiques Chinon_Février_2015	87
Tableau 30 : Identification et quantification des composés cationiques Chinon_Mars_2015	87
Tableau 31 : Identification et quantification des composés anioniques Chinon_Février_2015	89
Tableau 32 : Identification et quantification des composés anioniques Chinon_Mars_2015	89
Tableau 33 : Quantification des molécules organiques identifiées par analyse spectrophotométrique.....	91
Tableau 34 : Identification et quantification des composés anioniques Chinon_Février_2015	92
Tableau 35 : Identification et quantification des composés cationiques Chinon_Février_2015	92
Tableau 36 : Identification et quantification des composés anioniques Chinon_Mars_2015	92
Tableau 37 : Identification et quantification des composés cationiques Chinon_Mars_2015	92
Tableau 38 : Temps de rétention des composés inorganiques analysés (CI) [HNO ₃] : 10 mM ; [C ₂ O ₄] : 2 mM (conditions de l'étude).....	93
Tableau 39 : Temps de rétention des composés inorganiques analysés (CI) [HNO ₃] : 2,5 mM ; [C ₂ O ₄] : 0,5 mM (analyse complémentaire).....	93
Tableau 40 : Données expérimentales de l'analyse par spectrométrie de masse (ionisation : electrospray)	94
Tableau 41 : Nombre de coups mesurés par ICP-MS en fonction du bruit de fond.....	95
Tableau 42 : Analyse multi-élémentaire du composé anionique n°3 (ICP-MS)	95
Tableau 43 : Identification et quantification des composés de l'analyse Chinon_Février_2015	96
Tableau 44 : Identification et quantification des composés de l'analyse anionique Chinon_Mars_2015	96
Tableau 45 : Calcul de la quantité de carbone organique par molécule et bilan carbone organique total attribuable aux composés identifiés dans les effluents	97
Tableau 46 : Comparaison du bilan carbone organique total issu des analyses chromatographiques avec les résultats COT (analyse COT réalisée sur effluent KER brut du laboratoire de EDF-Chinon).....	97
Tableau 47 : Détermination de la sensibilité des composés anioniques analysés par chromatographie ionique	98
Tableau 48 : Estimation de la concentration du composé anionique inconnu sur la base de la sensibilité des composés identifiés.....	98
Tableau 49 : Estimation haute des concentrations du composé inconnu dans l'effluent liquide brut.....	103
Tableau 50 : Comparaison entre l'activité de tritium injectée et les activités en tritium dans les volumes morts (modes « cation » et « anion ») (Temps de comptage : 120 min ; vol _{organique} /vol _{aqueux} = 12/8)	105
Tableau 51 : Quantification de l'activité de tritium avant et après distillation dans les échantillons Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015.....	105
Tableau 52 : Activité de tritium dans le condensat en fonction du volume de la prise d'essai (échantillon Chinon_Février_2015).....	106

Tableau 53 : Quantification de l'activité du carbone 14 avant et après distillation sur les échantillons Chinon_Février-2015 et Chinon_Mars_2015 (volume 50 mL).....	107
Tableau 54 : Conditions expérimentales de l'étude	108
Tableau 55 : Quantification de l'activité du carbone 14 dans le condensat avant et après acidification pour les échantillons Chinon_Février-2015 et Chinon_Mars_2015 (volume 50 mL)	109
Tableau 56 : Quantification de l'activité du carbone 14 dans le condensat pour les échantillons Chinon_Février-2015 et Chinon_Mars_2015 (volume 50 mL).....	109
Tableau 57 : Activité en tritium liée aux molécules organiques sur Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015	110
Tableau 58 : Activités en carbone 14 lié aux molécules organiques sur Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015	111
Tableau 59 : Quantification de l'activité du tritium et carbone 14 pour les échantillons Chinon_Février_2015 et Chinon_Mars_2015 (volume 50 mL).....	114
Tableau 60 : Activité massique des solutions étalon d'eau tritiée et de carbone 14 utilisés pour l'obtention des courbes de quenching	126
Tableau 61 : Conditions de réalisation des courbes de quenching du tritium et carbone 14 pour le Tri-Carb 2500	126
Tableau 62 : Détermination des seuils de décision pour les spectromètres Tri-Carb et Quantulus (3 analyses par échantillon).....	129
Tableau 63 : Temps de rétention des cations inorganiques analysés par chromatographie ionique	132
Tableau 64 : Temps de rétention d'anions inorganiques analysés (CI).....	133
Tableau 65 : Références des techniques utilisées et leur utilisation associée	141

Références

- [ABI, 2006] Abida, O. « Impact of iron-complex (Fe(III)–NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution » *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol 5, 395-402, 2006
- [AFK, 2004] Afkhami A., Zarei A.R., « Simultaneous spectrophotometric determination of hydrazine and phenylhydrazine based on their condensation reactions with different aromatic aldehydes in micellar media using H-point standard addition method », *Talanta* (62), 559-565, 2004
- [AHM, 1997] Ahmad, S. « EDTA: An Alternative Spectrophotometric Reagent for Iron Estimation » *Journal of analytical toxicology*, vol 21, 1997
- [AND, 2008] Andrieu. « EPR – Production et rejet de carbone 14 », EDF Note ENTERP050168, 2008
- [ARE, 2009] Areva, Fascicule de brevet européen n° EP 1 713 086 B1, « Pastille de combustible nucléaire oxyde et procédé de réalisation correspondant », Delafoy C., Deydier P., 2009
- [ASN, 2010] Autorité de Sûreté Nucléaire « Le livre blanc du tritium, groupes de réflexion menés de mai 2008 à avril 2010 sous l'égide de l'ASN », 278p., 2010
- [ASN, 2012] Autorité de Sûreté Nucléaire « Chapitre 12 : Les centrales électronucléaires » [En ligne] <https://www.asn.fr/content/download/84723/586937/version/.../RA2012+Chap12.pdf>, (Page consultée le 16 mai 2017.
- [BAC, 2014] Bacchetta A., Thèse : « Analyse et spéciation du tritium dans les matrices environnementales », Université Pierre et Marie Curie, 2014
- [BAU, 2000] Baumgartner F., Kim M. A. « Tritium/Protium Fractionation near and inside DNA» *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 243, 295-298, 2000
- [BAU, 2001] Baumgärtner F., Kardinal Ch., Müllen G. « Distribution of tritium between water and exchangeable hydrogen bridges of biomolecules », *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* (249), 513-517, 2001.
- [BAU, 2004] Baumgartner F., Donhaerl W., « Non-exchangeable organically bound tritium (OBT): its real nature » *Analytical and bioanalytical chemistry*, 379, 204-209, 2004
- [BEA, 2014] Béasse A. : « Spéciation du tritium avec la matière organique des effluents KER » Rapport Subatech, 2014
- [BEL, 1996] Belot Y., Roy M., Métivier H. « Le tritium : de l'environnement à l'homme » EDP Sciences, Paris, 1996
- [BEL, 1999] Bell, S. « Measurement Good practice » Guide N°11 « A beginner's guide to uncertainty of measurement » Tech. rep., National Physical Laboratory, 1999

- [BEL, 2008] Bellue, G., Pajault, F., Note de recommandations - Exploitation des déminéraliseurs des centrales REP. Rapport EDF/code : EDEAPC070378. Saint Denis. Pages : 67, 2008
- [BER, 2004] Berger M., « Pollution du circuit primaire de Fessenheim 1 par les résines : Revue bibliographique du comportement des résines échangeuses d'anions en milieu primaire, en température et sous irradiation gamma », Note SEPTEN N°ENTECH040037A, 2004
- [BHA, 1979] Bhattacharyya SN, « Spectrophotometric determination of EDTA », Talanta, 446-9, 18, 1971
- [BIN, 2006] Bindi, C. « Dictionnaire pratique de la métrologie – Mesure, essai et calculs d'incertitudes » AFNOR
- [BIS, 2004] Bisutti, I. « Determination of total organic carbon – an overview of current methods » Trend in analytical chemistry 23, 716-726, 2004
- [BRU, 1997] Brun C., Long A., « Procédé de mesure de la concentration en lithium de l'eau de refroidissement d'un réacteur nucléaire », Note EDF N°EP0802410A1, 1997
- [CAS, 2004] Cassette, P. « Mesures de la radioactivité par scintillation liquide » Techniques de l'ingénieur, P2552, 1-19, 2004
- [CAT, 2003] Cattant F., « Centrales REP : Chimie du circuit primaire à l'arrêt et au démarrage. Analyse des pratiques de quelques exploitants » Note technique EDF R&D N°HT-44/01/050/A, 2002
- [CEA, 2014], CEA, « Institut de recherche sur les lois fondamentales de l'univers », [En ligne]. http://irfu.cea.fr/Phoceva/Vie_des_labos/Ast/ast.php?t=fait_marquant&id_ast=3283 (Page consultée le 3 septembre 2014)
- [CHE, 2015] Chelain E., « Maxi fiches de Chimie organique, 3^e édition », Dunod, 2015
- [COT, 2012] Cotton, J. « Principe de la scintillation liquide, Formation de l'institut national des sciences et techniques nucléaires, Mesure d'activité par scintillation liquide », 2012
- [CUR, 2006] Curie, F. 2006. « Rétention des nitrates dans les zones humides riveraines : Rôle des facteurs hydrologiques, géomorphologiques et biogéochimiques. Approche multi échelle dans le bassin de la Seine ». Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VI, Pierre et Marie Curie.
- [DEL, 2010], Delaunay S., Thèse : « Réactivité de la magnétite dans les conditions représentatives du circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression », Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2010
- [DIA, 1993] Diabaté S., Strack S., « Organically bound tritium », Health physics 65, 698-712, 1993
- [DIN, 2004] Dinse C., « Retour d'expérience sur les rejets de carbone 14 des CNPE et comparaison avec les rejets de Neckarwestheim », EDF Note EDEECH040007A, 2004

- [DIN, 2007] Dinse C., Heisbourg G., « Mesure des actinides dans les circuits des CNPE, Synthèse des essais de CAT 311 », EDF Note EDEECH060321, 2007
- [DUV, 2007] Duval, M. « Etude de la mise en place d'un analyseur de carbone organique total », Note technique CEA DPC/SECR/LANIE, 2007
- [EDF, 2016] EDF- Direction Production Ingénierie-CNPE de Chinon «Rapport sur la sûreté nucléaire et la radioprotection des installations nucléaires de Chinon «Mission communication CNPE de Chinon, Mai 2016
- [ELA, 2004] Elain, Y, Thèse : « Contribution à l'optimisation de la purification chimique et radiochimique du fluide primaire des centrales nucléaires à eau sous pression », Ecole centrale des arts et manufactures « Ecole Centrale de Paris », 2004.
- [ENG, 1969] Englander S. W., « Hydrogen-tritium exchange of the random chain polypeptide» Biopolymers, 7, 379-393, 1969
- [EPRI, 1995] Vance J.N., Cline J.E., Robertson D.E.: « Characterization of carbon-14 generated by the nuclear power industry », Electric Power Research Institute, final report EPRI TR-105715, project 2724-04, 1995
- [EPRI, 1999] Hornibrook C., « Carbon-14 in Low-Level Waste » Electric Power Research Institute, final report TR-107957, 1999
- [EUR, 2008] European commission, «Emerging issues on tritium and low energy beta emitters» Radiation Protection No 152, EU scientific seminar, Luxembourg, 2008
- [FIS, 1986] Fisher S., Mc Garvey F.X., « ion exchange material used in nuclear technology » in "ion exchange technology in nuclear fuel cycle " IAEA Tech. Doc. 365, Vienne, 1986
- [FOU, 2007] Fournier « Méthode pour l'évaluation simultanée de différentes amines en milieu de travail », Rapport R-503, IRSST, 2007
- [FRA, 2003] Frattini P., Fruzetti K., « Pressurized water reactor primary water chemistry guideline » Volume 2, Révision 5, Document ERPI N° TR-10002884, 2003
- [GDL, 1998] « Résines échangeuses d'ions PMUC. Retour d'expérience de leur comportement en service sur les circuits d'épuration des centrales REP ». Rapport EDF N° D57/10/R/IMC/1998/004354, 1998
- [GER, 1990] Gerard, D. « Complexes du fer (III) avec des molécules modèles d'acides humiques de synthèse. Essai d'interprétation de titrages protométriques » Sciences du sol, vol. 28, 161-174, 1990
- [GIM, 1978] Gimont « Evaluation des risques sur le matériel lié à la présence de résines dans le C.P.P (Bugey 3) : résultats des essais et conclusions » – Note Framatome N°TEMDC0471, indice A, 1978
- [GUE, 2008] Guétat P., Douche C., Hubinois J.C., « Le tritium et l'environnement : sources, mesures et transferts ». Radioprotection (43), 547-569, 2008

[HAR, 2015] Hartmann P., « Centrales nucléaires et environnement – Prélèvements d'eau et rejets » EDF, 2015

[HEL, 1962] Helfferich F. « Ion exchange »- Dover publication, New-York, 1962

[HIL, 1993] Hill R.L., Johnson J.R. « Metabolism and dosimetry of tritium », Health physics (65), 628-647, 1993

[HOF, 1994] Hoffman B., Tsuzuki S., « Advances ion exchange resins for PWR condensate polishing » Conference: Chemistry in water reactors, operating experience and new developments, Avignon, 1994

[HOL, 1984] Holtslander, W.J. « Management of tritium at nuclear facilities », Radioactive Waste Management (Proc. Int. Conf. Seattle, WA, 1983), Vol. 2, IAEA, 191-204, Vienna (1984)

[HOU, 2005] Hou X., « Rapid analysis of ^{14}C and ^3H in graphite and concrete for decommissioning of nuclear reactor », Applied Radiation and Isotopes, (62), 871-882, 2005

[HPA, 2007] « Review of risks from tritium ». Report of the independent Advisory Group of ionizing Radiation www.hpa.org.uk, 2007

[HU, 2005] Hu, Q. « The orbitrap : a new mass spectrometer » Journal of mass spectrometry, vol. 40, 430-443, 2005

[IAE, 2007] IAEA, «EMRASS - hypothetical scenario to be published draft on <http://www-ns.iaea.org/projects/emras/emras-tritium-wg.htm>»

[IAEA, 2009] Davis P.A., Leclerc E., Galeriu D.C., Melintescu A., Kashparov V. Peterson S.R., Ravi P.M., Siclet F., Tamponet C., « Specific activity models and parameter values for tritium, ^{14}C and ^{36}Cl », in *Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments for radiological assessments*, IAEA-TECDOC-1616, IAEA, Vienna, p. 549-576, 2009

[ICH, 1973] Ichakawa T., Hagiwara Z., « Effect of gamma-irradiation on cation exchange resin » Journal of Nuclear Science and Technology, (10), 746-752, 1973.

[ICRP, 1993] ICRP « Age dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 2 Ingestion dose coefficients », ICRP Publication 67, Annals of the ICRP (23), 1993

[IMA, 1999] Imaizumi H., « T for H exchange reaction between HTO vapor and two functional groups in an aromatic compound in a gas-solid system » Journal of environmental radioanalytical and nuclear chemistry, 241, 451-455, 1999

[IRSN, 2007], IRSN « Bilan de l'état radiologique de l'environnement français en 2006 - Synthèse des résultats des réseaux de surveillance de l'IRSN ». Rapport IRSN/DEI/SESURE n° 2007-72, 2007

[IRS, 2009] IRSN, «Le tritium dans l'environnement» Rapport DEI 2009-05, 2009

[IRSN, 2009] IRSN « Radioprotection : Radionucléides, Carbone -14 » Fiche Radioprotection ED4302, octobre 2009.

- [IRSN, 2012] IRSN, « Carbone 14 et environnement » [En ligne], <http://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/environnement/Pages/carbone-14-environnement.aspx#.VAcx71PZJpk> (Page consultée le 3 septembre 2014)
- [IRSN, 2013] IRSN « La fabrication du MOx » [En ligne] http://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/cycle_combustible/fabrication_combustible_MOX/Pages/2-fabrication-combustible-MOX.aspx?dId=b6297ea7-efa5-48cb-9049-af6cef933b37&dwId=b0924645-146b-4fde-991c-de7ba536b435#.WRr02WjyIU (Page consultée le 16 mai 2017.
- [ISO 13162] « Qualité de l'eau, Détermination de l'activité volumique du carbone 14, Méthode par comptage des scintillations en milieu liquide " Afnor, NF ISO 13162, mai 2012
- [ISO 17025 :2005] « Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais » NF EN ISO 17025, 2005
- [ISO 5667-3, 2013] AFNOR « Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 3 : Conservation et manipulation des échantillons d'eau », NF EN ISO 5667-3, 2013.
- [ITO, 2001] Ito, T. Nagata Y., Tsuzuki S. : « A quantum Leap in CPP Ion Exchange Resin Technology » – Conference: Chemistry in Water Reactors, Operating Experience and New Developments (Avignon, 1994) in Proceedings of the International Water Conference, 62nd Annual Meeting, Pittsburgh 2001, pp.29-35, 2001
- [JAK, 2012] Jakubek D. « ECOLOGIE DES LEGIONELLES DANS L'EAU DES CIRCUITS DE REFROIDISSEMENT DES CENTRALES NUCLEAIRES EN BORD DE LOIRE» Université Paris-Sud, 2010
- [JCGM, 2008] « Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés », JCGM 200 :2008, 2008.
- [KIM, 2013] Kim S.B, Baglan N., Davis P.A. « Current understanding of organically bound tritium (OBT) in the environment », *Journal of environmental radioactivity*, (126), 83-91, 2013
- [KLE, 2014] Kleimann,H. Sequential suppression for conductivity detection in ion chromatography, *Metrohm Ion Analysis*, 2014
- [KOR, 1989] Korkisch J.: « Handbook of ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry », Vol.1 – CRC Press, Boca Raton, 1989
- [LAB, 2009] Labed V., « Etude de la dégradation radiolytique de résines échangeuses d'ions anioniques et cationiques utilisées sur le circuit primaire des REP d'EDF.» CEA, Note Technique DTCD/SPDE/2009/12, 2009.
- [LED, 2009] Le Dizès-Maurel S., Maro D., Lebaron-Jacobs L., Masson M. « Carbone 14 », in *Toxicologie nucléaire, environnementale et humaine*, (Ménager M.T., Garnier-Laplace J., Goyffon M. eds), Tec&Doc Lavoisier, Paris, pp. 603-618, 2009
- [LEG, 2008] Le Guen, « Impact du tritium autour des centrales nucléaires d'EDF ». *Revue Radioprotection*, volume 43. 2008

- [LEG, 2009] Le Guen B, Siclet F, « Impact du carbone-14 autour des centrales nucléaires EDF », Radioprotection, 44, 495-504, 2009
- [LEM, 2010] Le Meignen R. « Prélèvement, conservation et constitution des échantillons pour analyses chimiques et radiochimiques – Echantillons aliquotes moyens SEK (Ex) et KER (T) », Note EDF N°EDLCHM080388A, 2010
- [LNHB, 2014] Laboratoire National Henri Becquerel « Périodes radioactives, table de valeurs recommandées » Note Technique LIST/LNHB/2014/18, 2014
- [MAB, 2012] Mabrouk A, Thèse : « Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les Réacteurs à Eau sous Pression. Application et validation d'un modèle dédié. » Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2012
- [MAC, 1979] McFarlane J.C « Tritium in plants », Journal of environmental quality (8), 269-276, 1979
- [MAG, 2007] Magnusson A., « ^{14}C produced by nuclear power reactors – generation and characterization of gaseous, liquid and solid waste » Lund University, 2007
- [MAH, 2012] Maheux, M. « Stratégies analytiques par chromatographie ionique avec détection par spectrométrie de masse afin d'évaluer l'activité de neuf enzymes du cytochrome » Thèse Université Laval, Québec, 2012
- [MAK, 2010] Makarov, A. « Coupling liquid chromatography to orbitrap mass spectrometry » Journal of chromatography A, 3938-3945, 2010
- [MAR, 2000] Marin, M. « Lyophilisation », Techniques de l'ingénieur, f3240, 2000
- [MAR,2003] Martin, ST. « Precipitation and Dissolution of Iron and Manganese Oxides” Environmental Catalysis, chap.4, 2003
- [MAS, 1986] Masson, « Statistique appliquée à l'exploitation des mesures » CETAMA Ed., 1986.
- [MAT, 1995] Matsumoto, J. « Leach Behavior of Carbon-14 Contained in Portland Cement » Cement and concrete research, 22, 381-386, 1992.
- [MCC, 1988] McCartney M. « Carbon-14 discharges from the nuclear fuel cycle. 1: Global effects » Journal of Environmental Radioactivity, (8) 143-155, 1988
- [MEG, 2006] Megard J.P, Berger M., Gilles B., Bellue G. « Livre blanc de la purification des circuits actifs des centrales REP », Rapport EDF, SEPTEN N°ENTECH050085A, 2006
- [MET, 2012] Metrohm « Determination of various amines in power plant water and waste water matrices » IC Application US6-0156-022012, 2012
- [MET, 2014] Metrohm « The column program » Note : 8.000.5117EN-2014-06, 2014
- [MET, 2016] Metrohm « Determination of borate, chloride and sulfate in one single run applying a step gradient” IC Application note N°S-116, 2016

[MOE, 2015] Moed D., « Effects of temperature and pressure on the thermolysis of morpholine, ethanolamine, cyclohexylamine, dimethylamine, and 3-methoxypropylamine in superheated steam » Ind. Eng. Chem. Res., 54, 2606-2612, 2015

[MOL, 2004] Moleiro E., Maurel B : « Analyse bibliographique de l'impact des conditions de fonctionnement du circuit primaire principal des REP sur la dégradation des résines échangeuses d'ions » rapport d'étude EDF- R&D N° HT-29/04008/A (2004)

[MUL, 2000] Muller G., Medete A., « Résines échangeuses d'ions : connaissance de la chimie des échangeurs d'ions » Monographie DOW chemical, 2000

[NF ISO/CEI GUIDE 98-3] « Incertitude de mesure – Partie 3 : guide pour l'expression de l'incertitude de mesure », AFNOR, 1999

[OLD, 1978] Oldberg S., « Advances in understanding and predicting inelastic deformation and fracture analysis » Fourth international conference on zirconium in the nuclear industry, Stratford-upon-Avon, England, June 1978

[OLL, 1997] Ollar, P. « Analyses des desséquestrations de centrales REP à l'aide d'outils de modélisation chimique », Rapport EDF HT-45/97/028/A, Décembre 1997.

[PAR, 1999] Parkhurst D.L., « User's guide to Phreeqc – a computer program for speciation – batch-reaction – one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations » Water-resources investigations, Report 99-4259, Denver, 1999

[PAS, 1997] Pastina B. Thèse, « Etude sur la radiolyse de l'eau en relation avec le circuit primaire de refroidissement des réacteurs nucléaires à eau sous pression », Université Paris XI Orsay, 1997

[PER, 2007] Perkin Elmer, « Scintillation cocktails and consumables », 6-12, 2007

[PET, 2004] Petitjean, P. « Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles – Intérêt, principe, mise en œuvre et précautions opératoires » Cahiers techniques de géosciences, Rennes n°3, Editions géosciences de Rennes, 1-64, 2004

[PETIT, 2010]. Petit L., « Spéciation du carbone 14 dans les REP », HT25-2010-01110-FR, 2010

[POI, 2004] Pointurier F., Baglan N., « A method for determination of low-level organic-bound tritium activities in environmental samples » Applied radiation and isotopes, 61, 293-298, 2004

[REI, 1963] Reilley, N.C., « Handbook of Analytical Chemistry », McGraw-Hill:New York, pp. 3-76 to 3-234, 1963.

[REU, 2001] Reuss P., « Les bases neutroniques de la fission » Clefs CEA, No 45, 2001

[RIFE, 2006] Environment Agency, Environment and heritage service, Food Standards agency, Scottish environment Protection Agency « Radioactivity in Food and the Environment, 2005 », N°RIFE-11, ISSN 1365-6414, 2006

[RNM, 2017] Réseau national de mesures de la radioactivité de l'environnement, <https://www.mesure-radioactivite.fr/#/>, [En ligne], (Page consultée le 18 mai 2017)

- [ROS, 1989] Rosset R., « Ions (échangeurs d') », Encyclopedia Universalis, 1989
- [ROU, 1992] Rouessac, F. 1992. Analyse chimique. In Généralités sur la méthode. Masson, 55-69.
- [ROU, 2007] Roussel-Debet, S. « Evaluation of ¹⁴C doses since the end of the 1950s in metropolitan France » Radioprotection vol. 23, 297-313, 2007
- [SAN, 2007] : « Acids and bases, pka and pkb »
http://www.sanderkok.com/techniques/laboratory/pka_pkb.html#bases, [En ligne] Consulté le 03/02/2017.
- [SAN, 2015] Sander R., « Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent » Atmos. Chem. Phys., 15, 4399-4981, 2015
- [SCH, 2013] Schneider H., « Faisabilité de la spéciation du tritium du terme source jusqu'aux rejets dans les REP », Note EDF, H-T29-2012-02518-FR, 2013
- [SEI, 2003] Seidel R. « Application oriented analyse on the leaching characteristic of strong acid cation exchangers » VGB Powertech, 78-82, 2003
- [SER, 1979] Serjeant E.P., « Ionisation constants of organic acids in aqueous solution » Pergamon Press, Oxford, 1979
- [SIG, 1992] Sigg, I. « Chimie des milieux aquatique », Chap6, Masson, 1992
- [SIM, 1977] Simonet, G. « Les mesures de radioactivité à l'aide des compteurs à scintillation liquide » Edition Eyrolles, Paris, 1977
- [SPI, 2000] Christopher, M. « New germanium-Based linker for solid phase synthesis of aromatics : Synthesis of a Pyrazole library » J. Org. Chem., 65, 5253-5263, 2000
- [STA, 1990] Stahlbush J.R., Strom R.M., « A decomposition Mechanism for Cation Exchange Resins », Reactive Polymers, (13), 233-240, 1990
- [STU, 1997] Stutzmann A., « Specifications chimiques. Centrales du type REP », Rapport EDF D.5001/NRN/R.84-442, 1997.
- [TAN, 1953] Tannenbaum, E. « The far ultraviolet absorption spectra of simple alkyl amines » , J. Chem. Phys., 21, 2, 311-318, 1953.
- [THI, 2014] Thieriot S., « La fission nucléaire » [En ligne], <http://www.fissionnucleaire.toile-libre.org/partie13.html>, page consultée le 23 septembre 2014
- [THI, 2016] Thiéry D., « Modélisation 3D du Transport Réactif avec le code de calcul MARTHE v7.5 couplé aux modules géochimiques de PHREEQC », BRGM/RP-65010-FR, 2016
- [THO, 2003] Thorne M. « Parameterisation of animal models. » Rapport MTA/P0022/2003-1 : Issue 3. Rapport diffusé au groupe de travail EMRAS-TRS 274 de l'AIEA, 2003.
- [TOM, 1994] Tomoaki I., « A quantum leap in CPP ion exchange resin technology » Conference : Chemistry in water reactors, operating experiments and next developments (Avignon), 1994

[TRI, 1997] Trivedi A. « Dose contribution from metabolized organically bound tritium after acute tritiated water intakes in humans », Health physics (73), 579-586, 1997

[TSI, 1947] Tsien San-Tsiang, « Ternary fission Process » Phys. Rev. 71, 128, 1947.

[TSI, 2000] Tsilanizara a., « DARWIN: An evolution code system for a large range of applications » Journal of nuclear science and technology, vol. 37, 845-849, Supplement 1, 2000

[UNSCEAR, 2000] United Nations – Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, « Sources and effects of ionizing radiation », 2000

[UNSCEAR, 2008] United Nations – Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, « Sources and effects of ionizing radiation », 2008

[VEN, 2012] Vendé, L. Thèse, « Comportement des déchets graphite en situation de stockage : relâchement et répartition des espèces organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin » Université de Nantes, 2012.

[ZUB, 2013] Zubarev, R.A. « Orbitrap mass spectrometry » Analytical chemistry, vol. 85, 5288-5296, 2013

Thèse de Doctorat

Christophe MÉRIGNAC

Spéciation du tritium et du carbone 14 liés aux molécules organiques dans les effluents radioactifs liquides des CNPE

Speciation of Tritium and carbon 14 with organic molecules in nuclear plant discharges

Résumé

Le tritium et le carbone 14 sont les principaux contributeurs de l'activité dans les effluents liquides de CNPE (centrale nucléaire de production d'électricité). Ces derniers sont produits principalement dans le circuit primaire par activation neutronique. L'impact dosimétrique dépend des formes sous lesquelles se trouvent le tritium et le carbone 14. L'étude bibliographique a permis d'identifier les molécules organiques susceptibles d'être présentes au sein des effluents liquides. Elles proviennent du conditionnement des différents circuits et de leurs produits de dégradation. Ces molécules transitant par les effluents liquides, elles sont donc susceptibles d'être radiomarquées du fait de la présence avérée de tritium et carbone 14. L'objectif de la thèse est d'identifier les différentes formes organiques présentes et leur potentiel radiomarquage avec le tritium et le carbone 14. L'approche utilisée pour répondre à cette problématique est divisée en deux étapes clés. La première concerne l'identification et la quantification des molécules organiques (par des techniques chromatographiques). La seconde est relative à la quantification des différentes formes (organique et inorganique) du tritium et du carbone 14. Cette dernière est un réel challenge compte tenu de la composition radiologique des effluents. En effet, la fraction organique marquée potentiellement attendue est très faible (1-3%) et la séparation des formes organiques et de la matière organique soluble est délicate. Une étape de séparation est donc nécessaire avant quantification des fractions (organique et inorganique) par scintillation liquide.

Mots clés : Tritium, carbone 14, molécules organiques, spéciation, Centrale nucléaire

Abstract

Tritium and carbon 14, produced in the primary coolant by neutron activation, are the main contributors to the radioactivity released in the discharges of nuclear power plants. The dosimetric impact depends on the form in which tritium and carbon 14 are found. The bibliographic study identified the organic molecules likely to be present in liquid effluents. They come from the conditioning of the various circuits and their degradation products. These molecules are transiting through liquid effluents and are therefore likely to be radiolabelled due to the proven presence of tritium and carbon-14. The objective of the thesis is to identify the different organic forms present and their potential radiolabelling with tritium and carbon 14. The approach used to address this issue is divided into two key stages. The first concerns the identification and quantification of organic molecules (by chromatographic techniques). The second is related to the quantification of the different forms (organic and inorganic) of tritium and carbon 14. The latter is a real challenge given the radiological composition of the effluents. Indeed, the potentially expected labelled organic fraction is very small (1-3%) and the separation of organic forms and the soluble organic matter is delicate. A separation step is therefore necessary before quantification of the fractions (organic and inorganic) by liquid scintillation.

Key Tritium, carbon 14, organic molecules, speciation, nuclear power plant