

Analyse de l'EDTA et du DTPA dans les effluents radioactifs

P. Wund¹, C. Gautier¹, C. Colin¹, J. Vial², D. Thiébaud², F. Goutelard³

(1) CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS/LASE, CEA Saclay, PC171, 91191 Gif Sur Yvette
 (2) Laboratoire des Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation, UMR CNRS CBI 8231, ESPCI ParisTech, 75005 Paris
 (3) CEA/DEN/MAR/DEIM/Nuclab, CEA Marcoule, 30207 Bagnols-sur-Ceze



Sep 2015, 31 mars au 2 avril 2015, Paris, France

Les complexants organiques comme l'EDTA (acide éthylène-diamine tétraacétique) ou le DTPA (acide diéthylène-triamine pentaacétique) sont largement utilisés dans les procédés de décontamination nucléaire en raison de leurs **propriétés chélatantes**. Ils peuvent donc potentiellement être présents dans les effluents et les déchets radioactifs. Ces déchets sont entreposés dans des centres de stockage spécifiques gérés par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs). En raison de leurs propriétés chélatantes, les complexants organiques sont susceptibles de **stabiliser les radionucléides** dans la phase aqueuse, et par suite favoriser leur **migration** du centre de stockage vers l'environnement.

→ Il est donc demandé aux **producteurs de déchets radioactifs de quantifier les complexants organiques dans leurs déchets**.

Contraintes et objectifs

Nature des échantillons radioactifs : concentrats d'effluents

- Charge saline (NaNO₃ 2 mol/L)
- Niveau d'activité (5 GBq/m³ en émetteurs β et γ)



Exigence réglementaire (ANDRA)

Variabilité des échantillons

Dilution

Sensibilité

Spécificité

Robustesse

Stratégie

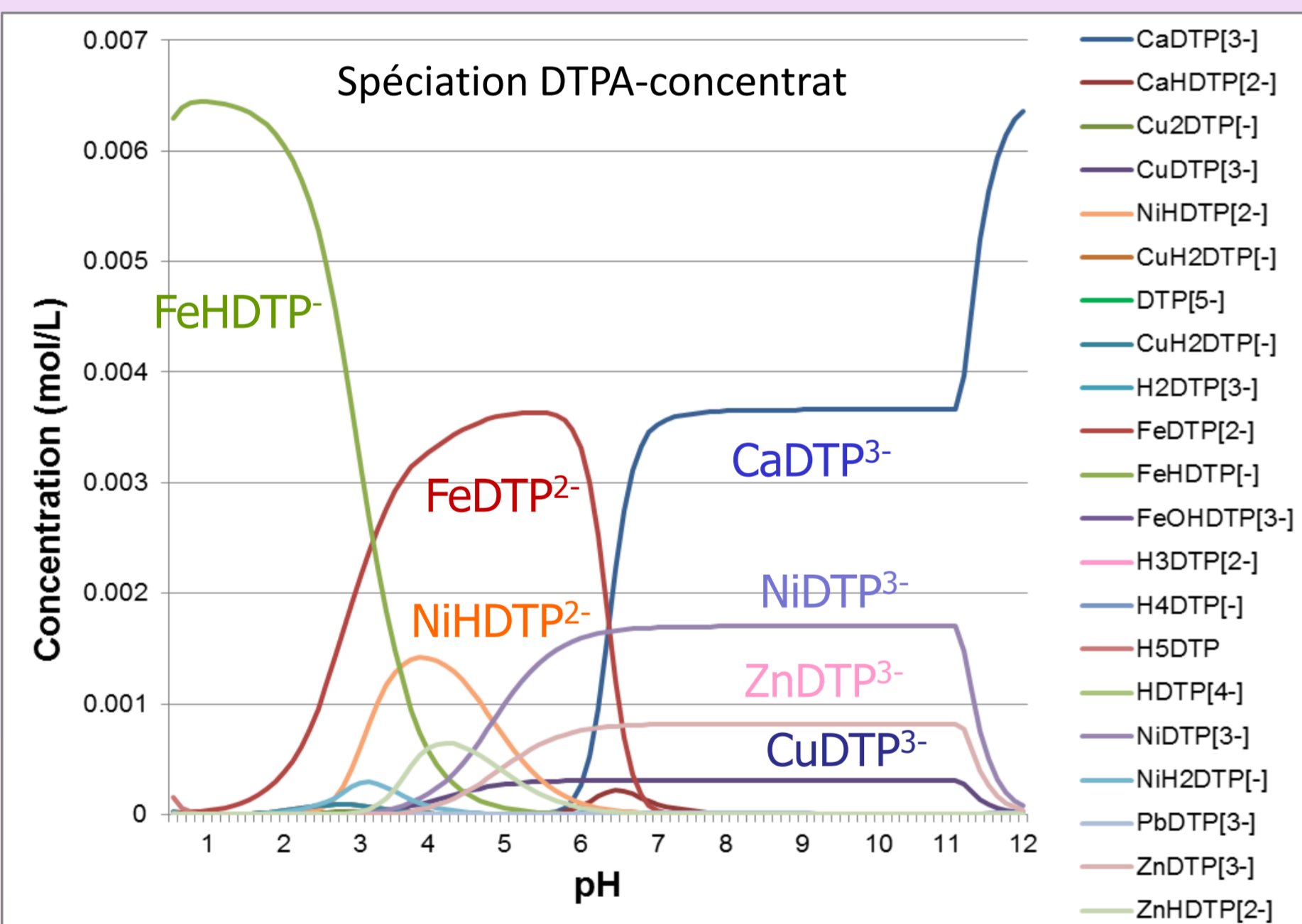
Mesure des complexants sous une seule forme par HPLC-ESI(-)-MS

- Simulations de spéciations des complexants pour déterminer le complexe majoritaire en fonction des conditions expérimentales
- Optimisation des paramètres LC et MS
- Application à des échantillons réels

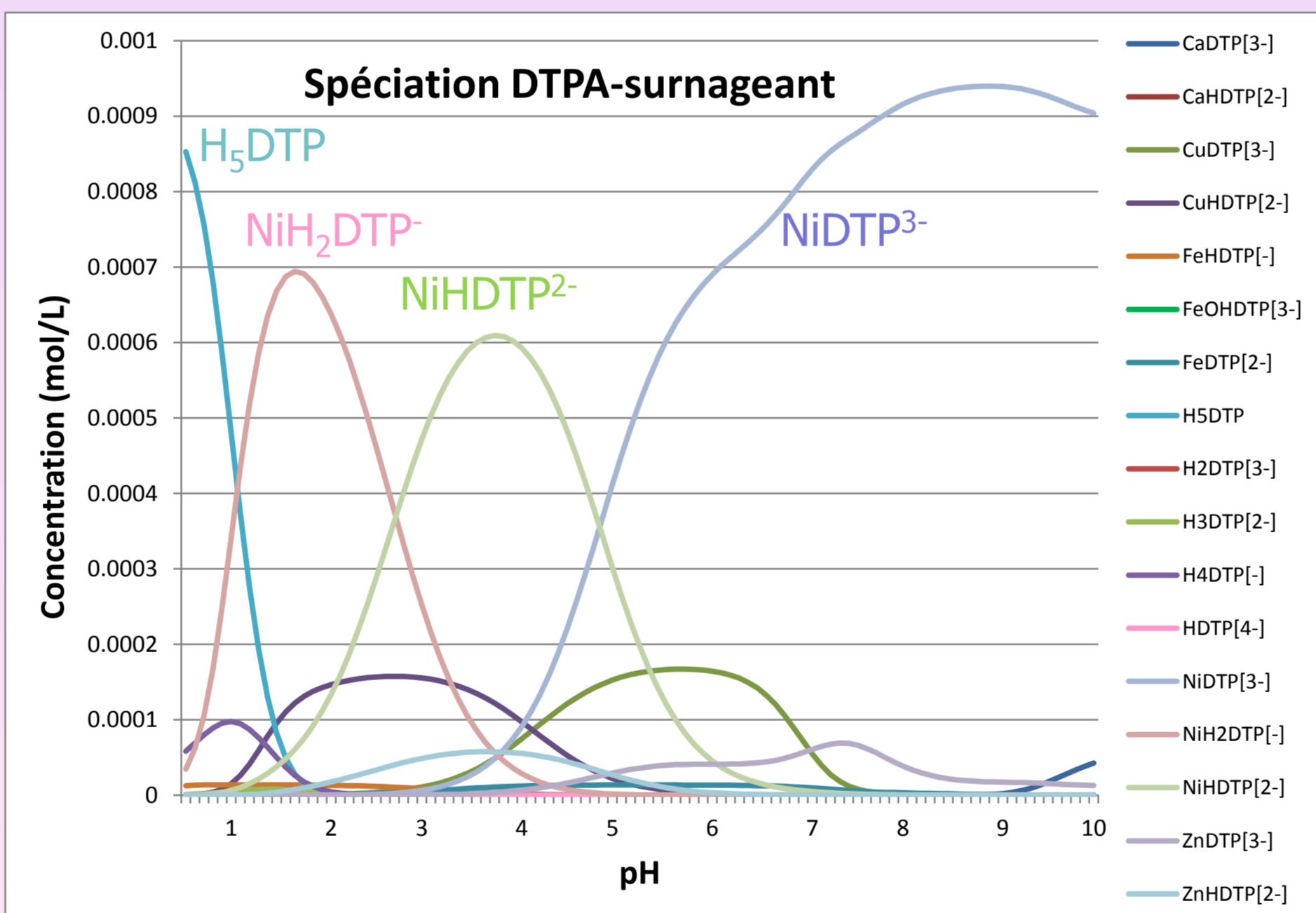
Simulations des diagrammes de prédominance

Logiciel Jchess - Constantes de complexation de Smith et Martell (1976)
 Pré-traitement optimisé dans les travaux de Maquillé et al. (2013)*

Dans l'échantillon brut :



Après pré-traitement en milieu basique (pH 9-10) Complexe nickel majoritaire



→ **Mesure de l'EDTA et du DTPA sous forme de complexe nickel**

Optimisation des conditions LC-MS

Paramètres MS :
 → 2³ essais

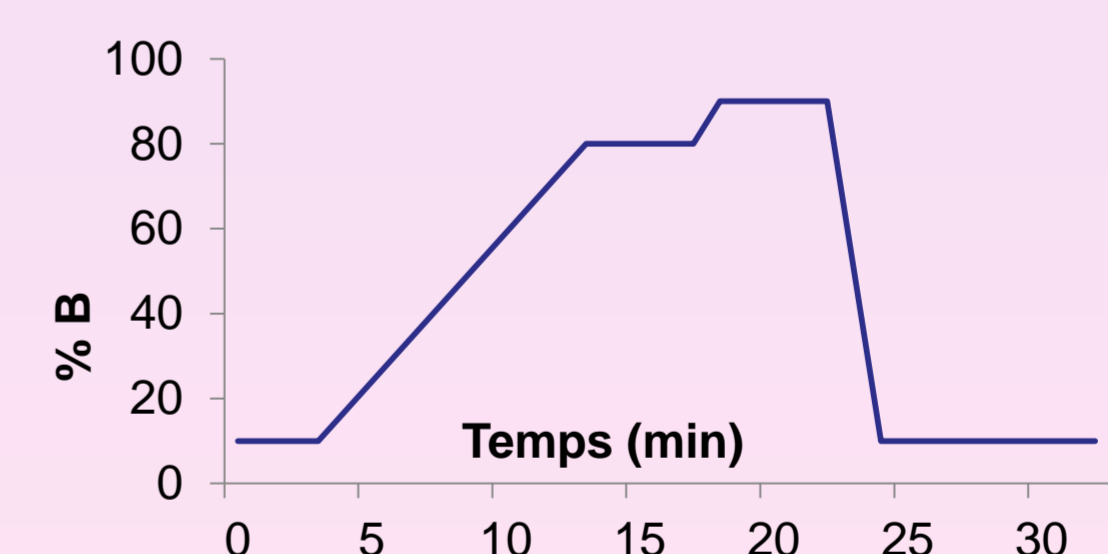


- Optimum identique pour Ni-EDTA et Ni-DTPA
- Interface voltage : - 4,5 kV
- Débit de gaz de nébulisation : 1,5 L/min
- Débit de gaz séchant : 5 L/min

Conditions chromatographiques :

Appariement d'ions (tributylamine)
 Colonne Luna Phenyl Hexyl (150mm×2mm ; 3µm), 42°C.
 0,2 mL/min ; V_{inj} = 5 µL.

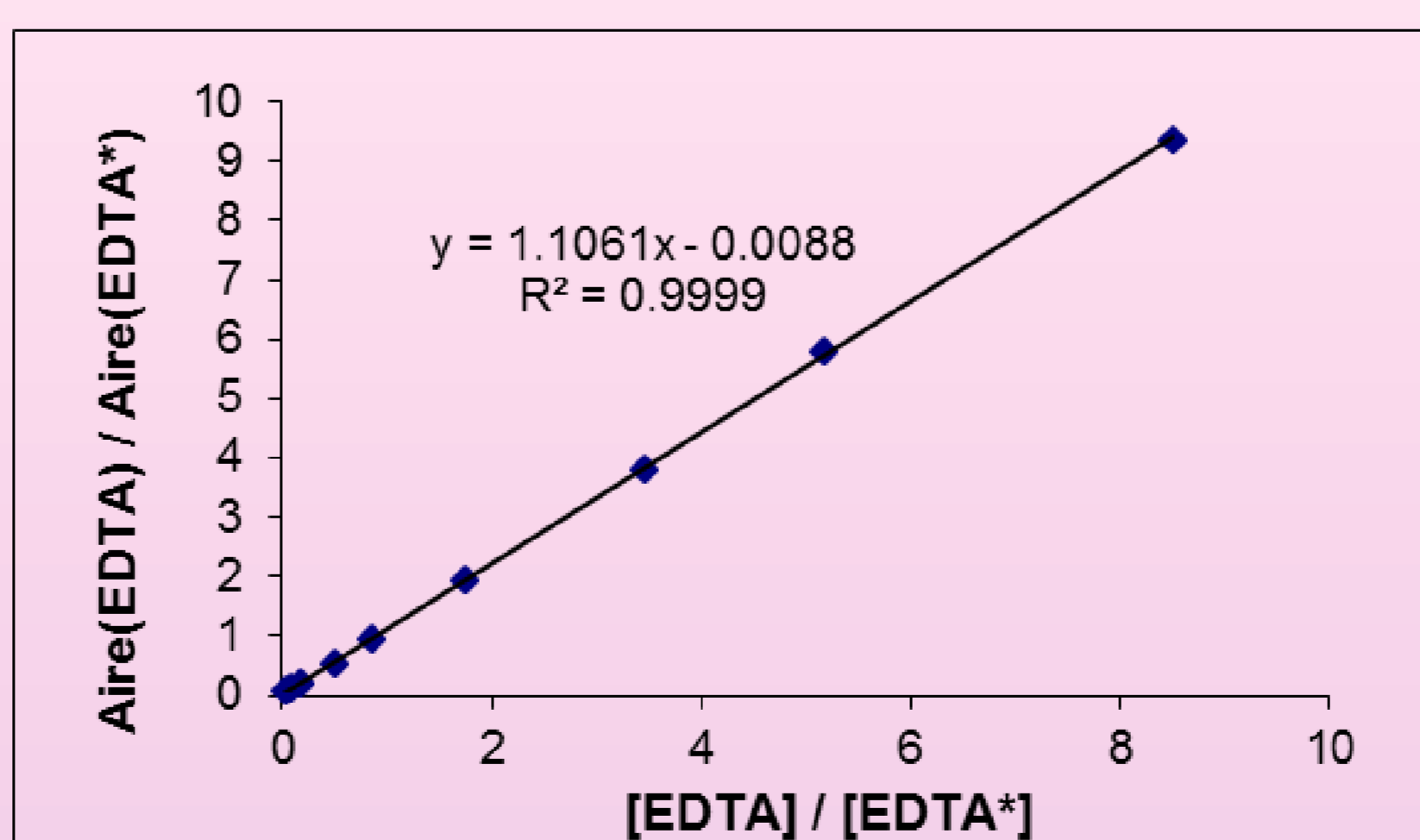
Gradient : Phase A : Eau/MeOH (90/10), 1,2 mM TBA, pH 4
 Phase B : Eau/MeOH (13/87), 1,2 mM TBA, pH 4



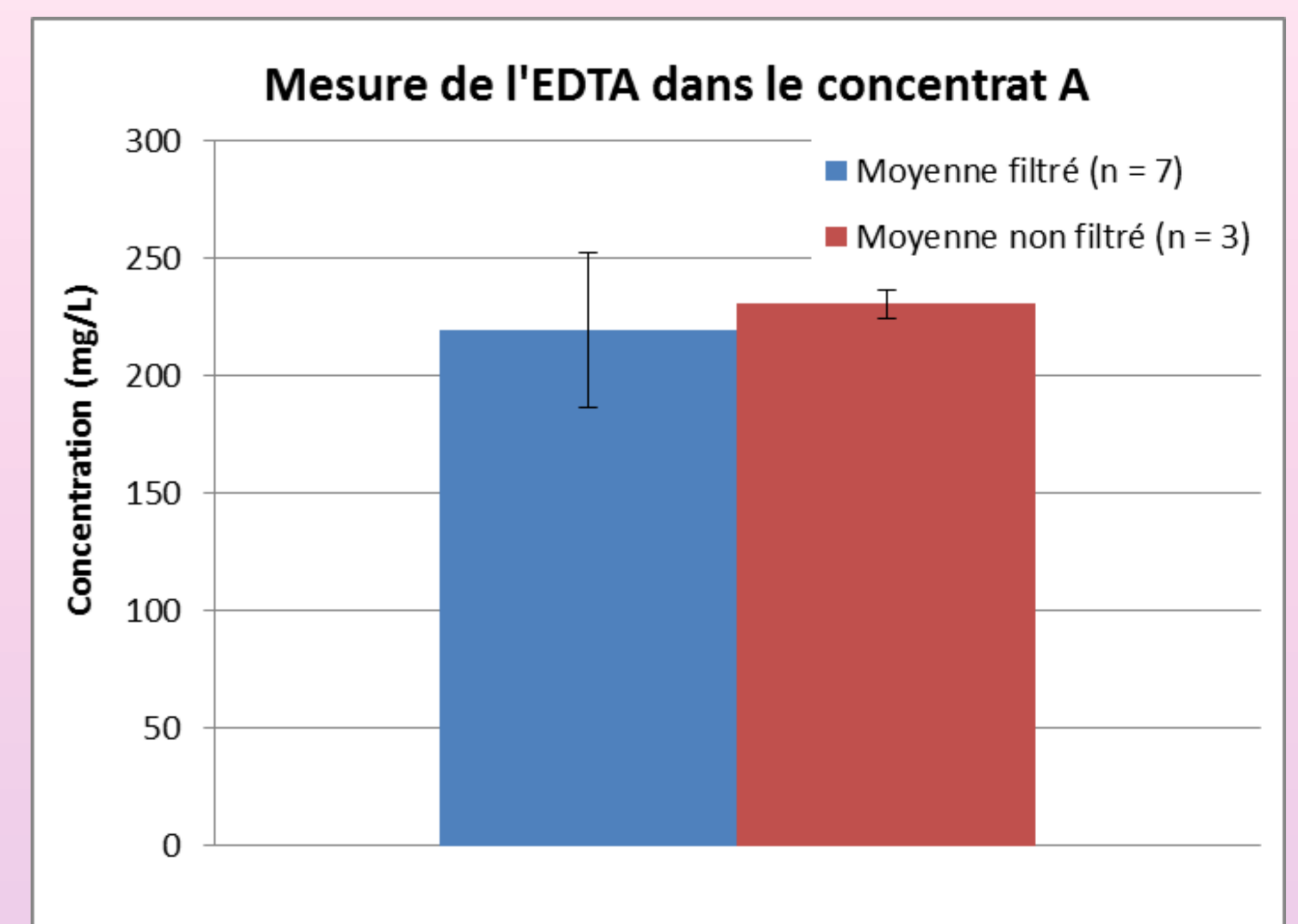
Application à des échantillons réels (concentrats d'effluents radioactifs)

	Concentrat A	
	Réplique 1	Réplique 2
Rendement EDTA*	92 %	87 %
Rendement DTPA*	74 %	49 %
[EDTA]	190 mg/L (± 6%)	210 mg/L (± 6%)
[DTPA]	< LD*	< LD*

* LD (DTPA) ≈ 25 mg/L, extrapolée à partir des 3 premiers points de gamme et du facteur de dilution appliqué à l'échantillon



Gamme d'étalonnage de l'EDTA



- **EDTA quantifié**, bonne **répétabilité** du protocole pour l'EDTA
- **DTPA non détecté**, rendements plus variables

- Pas d'influence de la **filtration** sur [EDTA]
- **Robustesse du protocole** sur 10 essais indépendants

Les simulations de spéciation de l'EDTA et du DTPA ont permis de déterminer leur forme prédominante après pré-traitement des concentrats en milieu **basique (complexe nickel)**. Après optimisation par plans d'expérience, la méthode a été appliquée à des concentrats réels issus du CEA de Saclay. **L'EDTA a pu être quantifié** dans ces échantillons et des premiers éléments de validation de la méthode (rendements, répétabilité...) mis en évidence. Il reste à mieux **caractériser l'impact de la matrice** sur les performances de la méthode et à engager une démarche de **validation suivant la NF T90-210**.