

# Analyse et spéciation du tritium organiquement lié (TOL) : applications à un bioindicateur (*Myriophyllum Spicatum*)

Journées techniques « Faune, Flore, Denrées et Radioactivité »

-

17 et 18 Novembre 2021

---

**Anne-Laure NIVESSE<sup>1,2,5</sup>** ; Nicolas BAGLAN<sup>3,6</sup> ; Marcel MOKILI<sup>4</sup> ; Gervan ROUSSEAU<sup>4</sup> ; Gilles MONTAVON<sup>1</sup> ; Olivier PERON<sup>1</sup>

<sup>1</sup>SUBATECH – Groupe Radiochimie, UMR 6457, 4, Rue Alfred Kastler, BP 20722, Nantes Cedex 3, 44307, France

<sup>2</sup>Institut de Chimie de Nice, UMR 7272, 28 avenue Valrose Nice Cedex, 06108, France

<sup>3</sup>ASN/DEU/BEN, 15, rue Louis Lejeune Montrouge Cedex, 92541, France

<sup>4</sup>SUBATECH - SMART, UMR 6457, 4, Rue Alfred Kastler, BP 20722, Nantes Cedex 3, 44307, France

<sup>5</sup>CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France – former affiliation

<sup>6</sup>CEA, DIF, DRF, JACOB, IRCM, SREIT, LRT, F-91297 Arpajon, France – former affiliation

## Distribution du tritium dans les matrices environnementales :

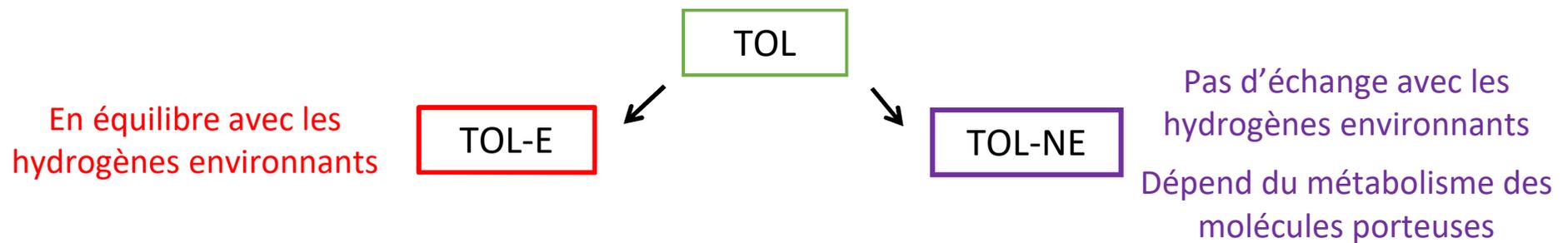
→ Dans l'eau constitutive : Tritium de l'eau de déshydratation – TED



En équilibre avec l'atmosphère proche

$$\left(\frac{T}{H}\right)_{\text{env}} = \left(\frac{T}{H}\right)_{\text{TED}}$$

→ Dans la matière organique : Tritium Organiquement Lié – TOL



$$\left(\frac{T}{H}\right)_{\text{env}} = \left(\frac{T}{H}\right)_{\text{TED}} = \left(\frac{T}{H}\right)_{\text{TOL-E}}$$

### Intérêt du TOL-NE :

- Etudes rétrospectives des rejets tritiés.
- Distribution du tritium dans l'environnement.

## ASN : Livre Blanc du Tritium, 2010

- Synthèse des connaissances et points de vue techniques relatifs au tritium.

## IRSN : Actualisation des connaissances acquises sur le tritium dans l'environnement, 2017

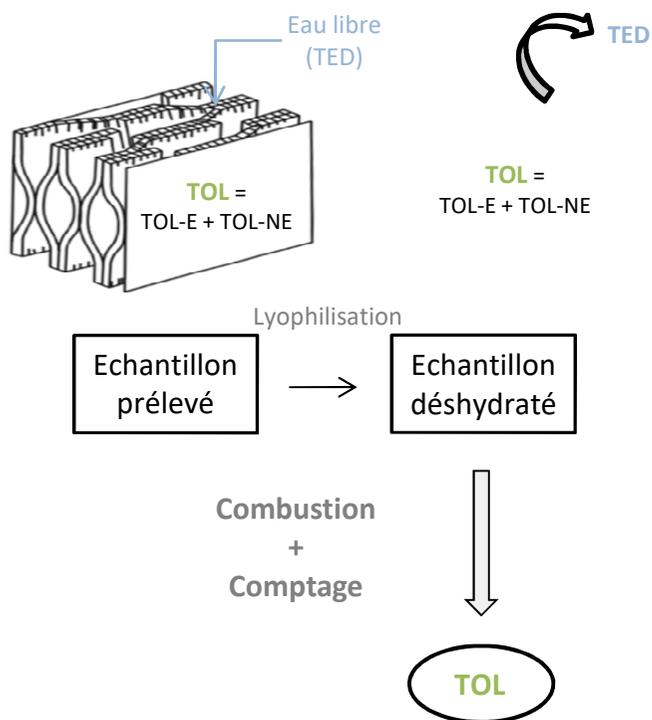
- Thèmes de recherche prioritaires :
  - La validation d'un **protocole de mesure** des formes échangeable et non-échangeable du TOL;
  - Les différentes formes de tritium et leur **comportement** dans l'environnement;
  - La **distribution** du tritium dans les écosystèmes;
  - Le **transfert** du tritium dans l'environnement et jusqu'à l'Homme.

### Problématiques : ANALYSE et SPECIATION

du tritium dans les matrices environnementales

# Procédure d'analyse – TOL

**La procédure d'analyse du Tritium Organiquement Lié (TOL) :** AFNOR. NF M60-824 Novembre 2020



**Rapport moyen masse fraîche (MF) sur masse déshydratée (MS)**

Echantillon	MF/MS	Ecart-type u (k=1)	Population n
Myriophylle	8,28	1,52	24

## Mesure des activités de tritium

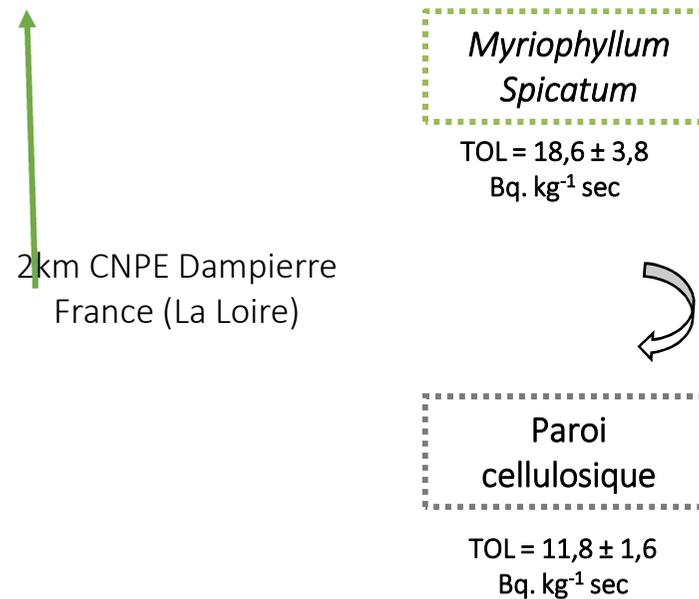
- Comptage en scintillation liquide – Wallac Quantulus
- Temps de comptage : 24h
- Liquide scintillant : Ultima Gold LLT
- 10 mL solution / 10 mL UG LLT
- LD : 1 Bq/L d'eau de combustion
- Bruit de fond : 0,7 cpm

## Schéma du fonctionnement d'un four à combustion

**Pourcentage massique moyen de H**

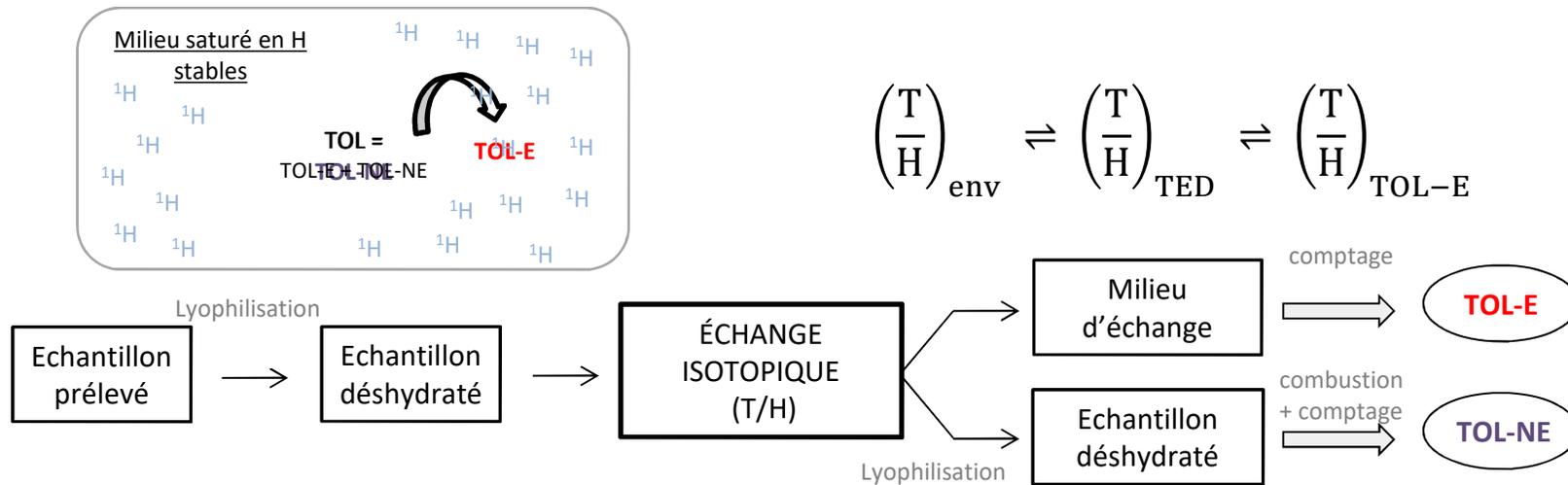
Echantillon déshydraté	% H moyen (%)	Ecart-type u (k=1) (%)	Population n
Myriophylle	4,23	0,34	9

# Prélèvements du Myriophylle (*Myriophyllum Spicatum*)

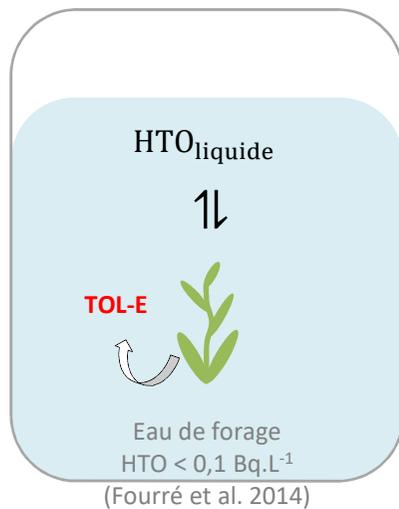


# Procédure d'analyse – TOL-E et TOL-NE

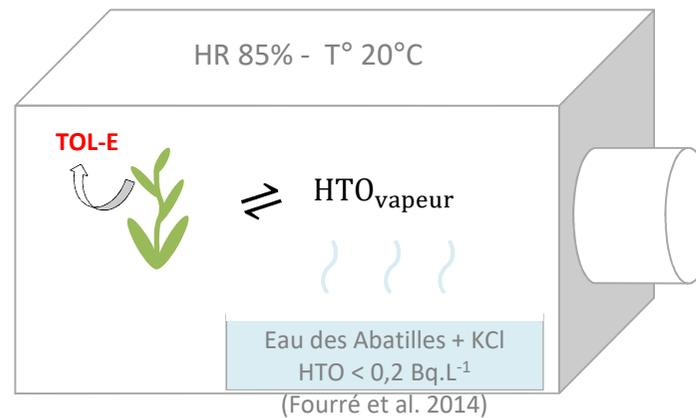
## La procédure d'analyse des fractions TOL-E et TOL-NE :



### Méthode « voie dure »



### Méthode « voie douce »

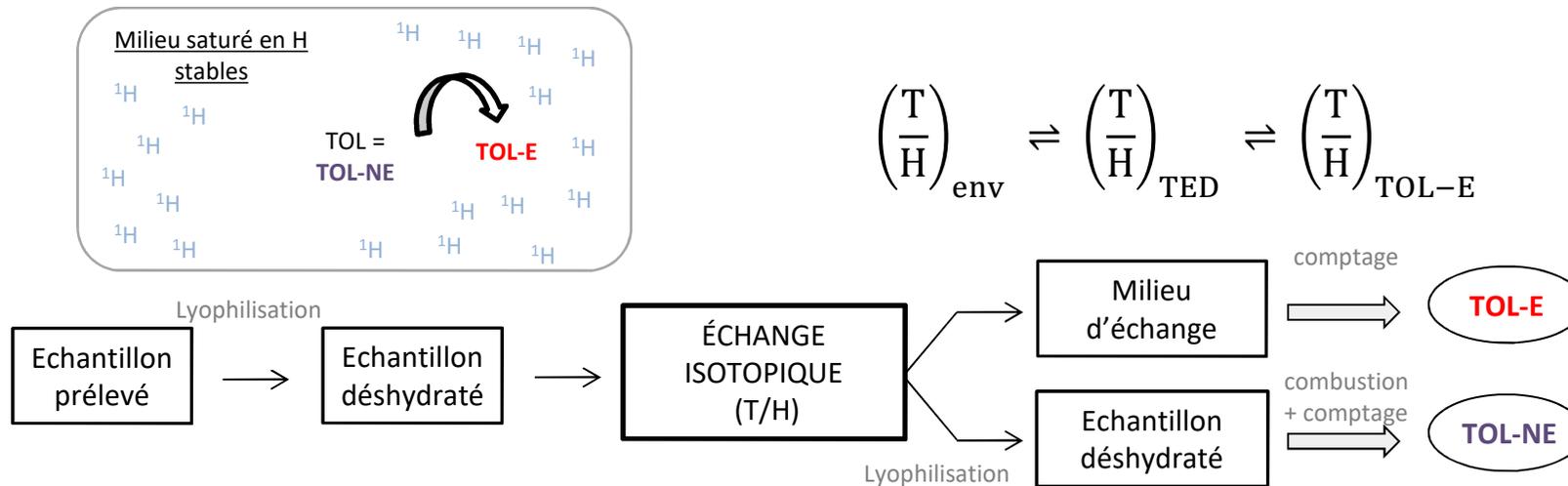


$$HR (\%) = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)}$$

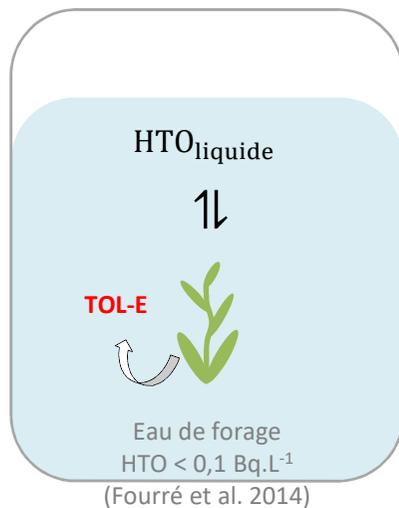
Fonctionnement du système en mode **appauvrissement** en tritium (Péron et al., 2018)

# Procédure d'analyse – TOL-E et TOL-NE

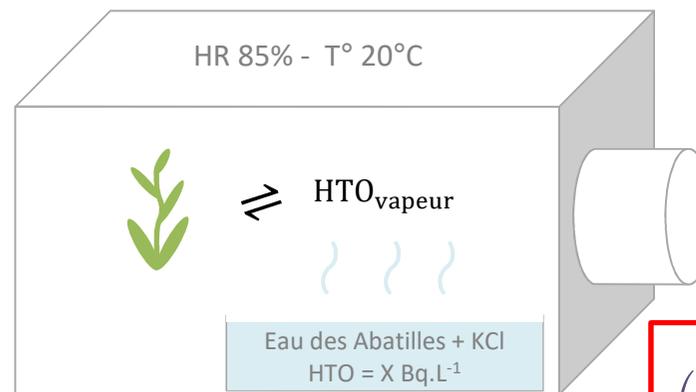
## La procédure d'analyse des fractions TOL-E et TOL-NE :



### Méthode « voie dure »



### Méthode « voie douce »



Fonctionnement du système en mode **marquage** en tritium (Péron et al., 2018)

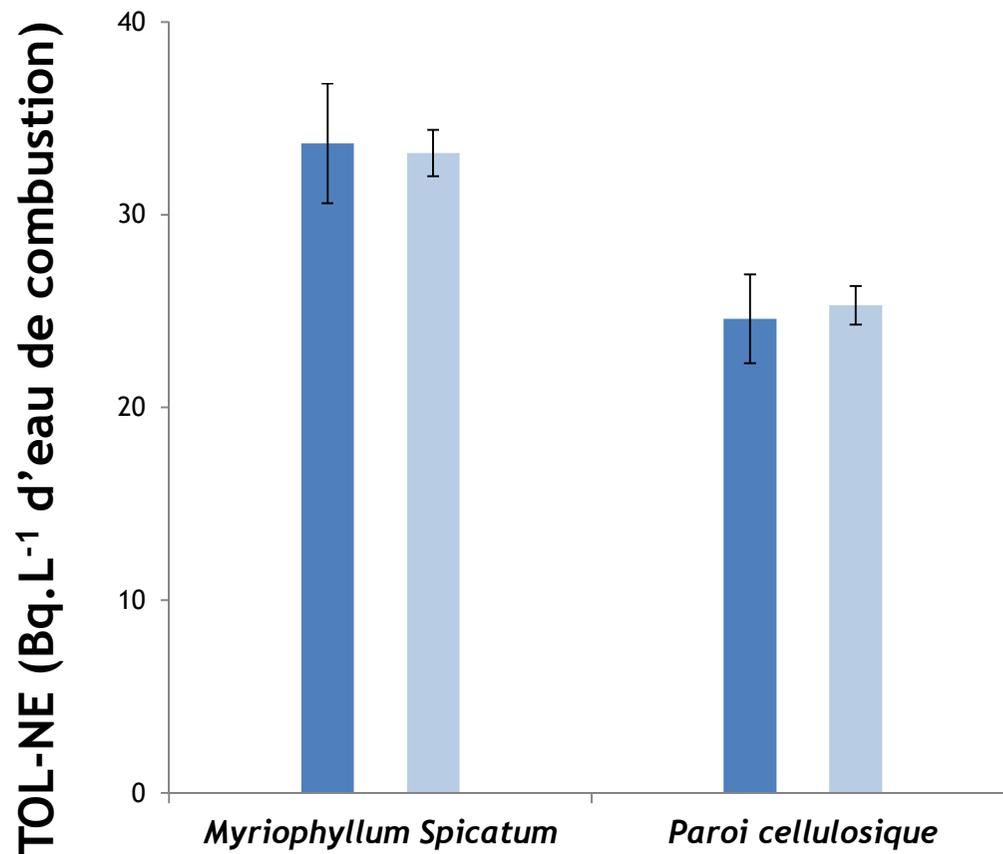
→ 4 séries d'échanges isotopiques  
 $X \in [0,2 ; 900] \text{ Bq.L}^{-1}$

$$\alpha_{iso} = \frac{\Delta \left( \frac{T}{H} \right)_{TOL}}{\Delta \left( \frac{T}{H} \right)_{env}}$$

$$\left( \frac{T}{H} \right)_{TOL-NE} = \frac{\left( \frac{T}{H} \right)_{TOL} - \alpha_{iso} \times \left( \frac{T}{H} \right)_{env}}{1 - \alpha_{iso}}$$

(T/H) env (Bq.g<sup>-1</sup> de H)

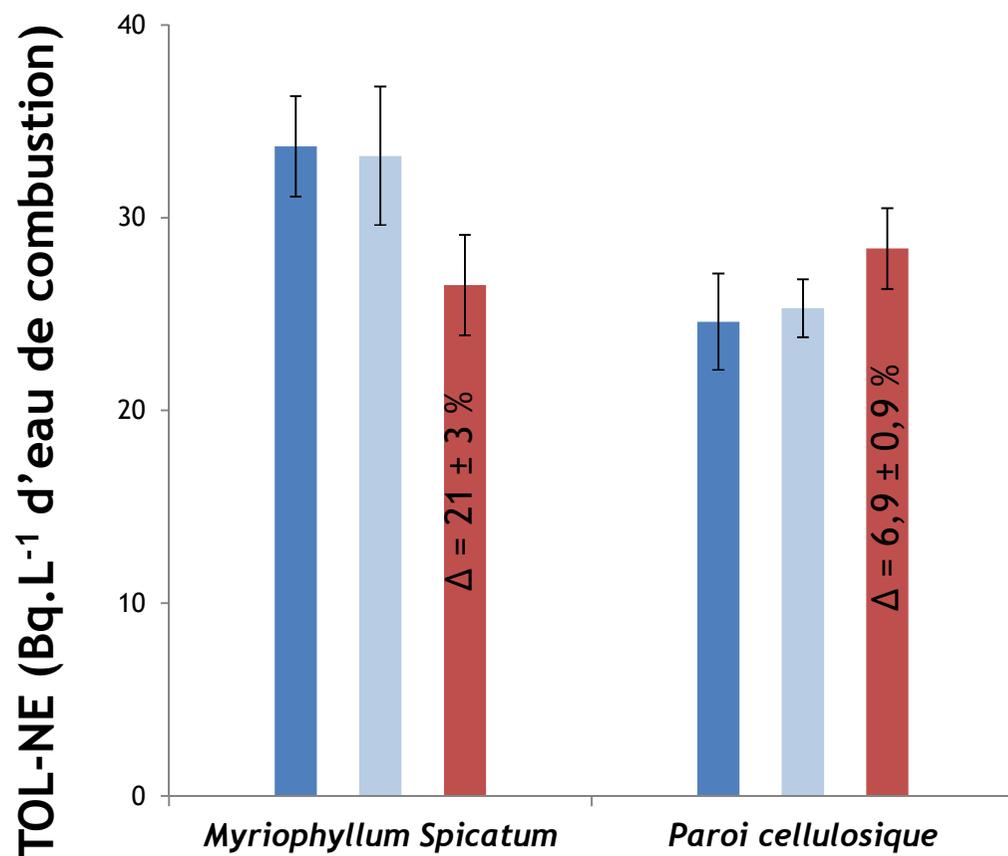
■ [TOL-NE]<sub>douce-mesuré</sub> / ■ [TOL-NE]<sub>douce-calculé</sub>



Méthode « voie douce »  
=  
robuste et fiable

# Résultats – Analyse du TOL-NE

■ [TOL-NE] douce-mesuré / ■ [TOL-NE] douce-calculé / ■ [TOL-NE] dure-mesuré



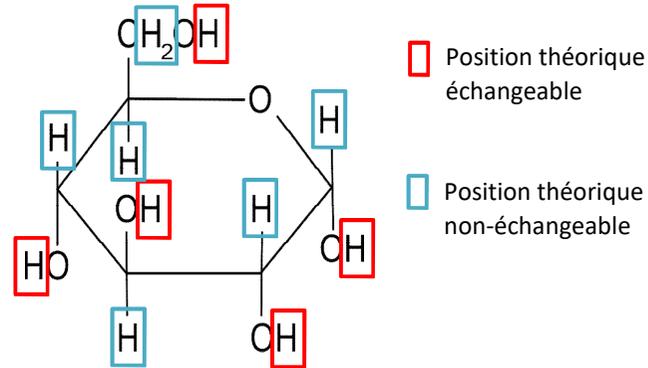
Méthode « voie douce »  
=  
robuste et fiable

Méthode « voie dure »  
=  
sous conditions

## La nature des formes TOL-E et TOL-NE :

➤ Point de vue analytique :

$$\alpha_{\text{modèle}} = \frac{H_{\text{échangeable théorique}}}{H_{\text{totaux}}}$$



➤ Point de vue structural : TOL-NE =  $^3\text{H}$  lié au carbone +  $^3\text{H}$  enfoui

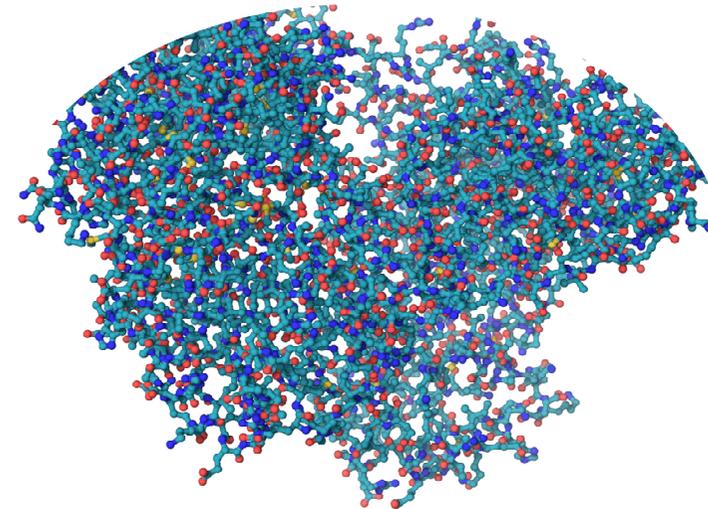
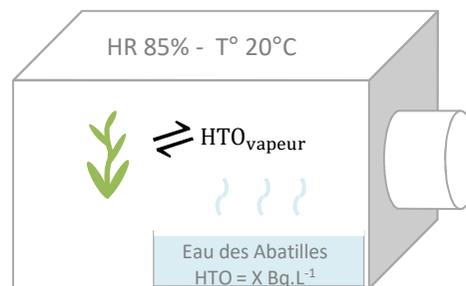
IAEA - EMRAS Program 2010; Baumgärtner et al. 2004; Kim et al. 2013

• **Entraves d'arrangements structuraux complexes :**

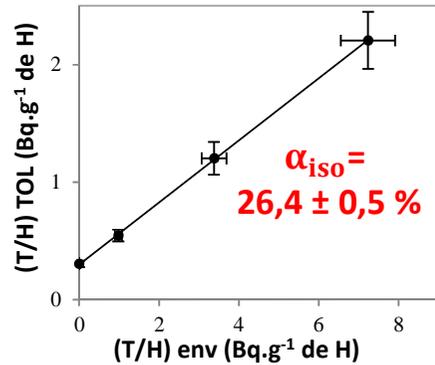
$$\alpha_{\text{iso}} = \frac{\Delta \left( \frac{T}{H} \right)_{\text{TOL}}}{\Delta \left( \frac{T}{H} \right)_{\text{env}}}$$

$$\alpha_{\text{iso}} = \frac{H_{\text{échangeable}}}{H_{\text{totaux}}}$$

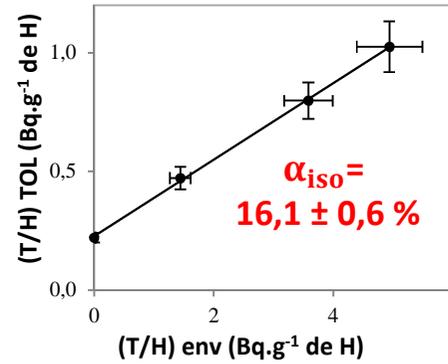
→ 4 séries d'échanges isotopiques  
 $X \in [0,2 ; 900] \text{ Bq.L}^{-1}$



# Résultats – Spéciation du TOL

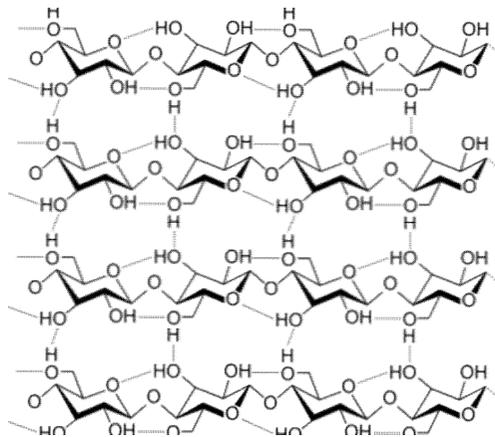


**Myriophylles**

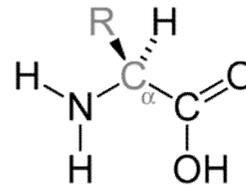


**Paroi cellulosique**

$\alpha_{\text{modèle}}$	31,5 %	29,0 %
$\alpha_{\text{iso}}$	26,4 ± 0,5 %	16,1 ± 0,6 %



**Cellulose**  
*Structure linéaire cristalline*

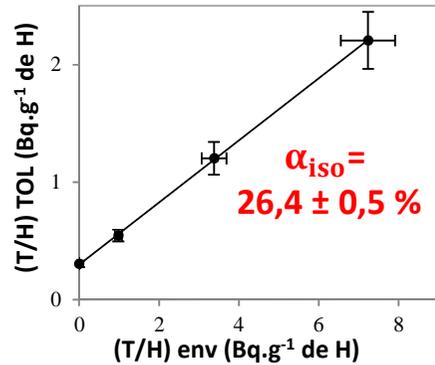


**Acide aminé**  
*Motif de base des chaines polypeptidiques*

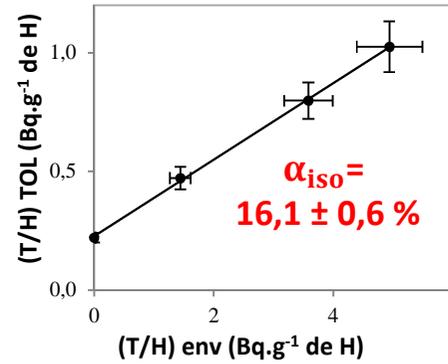
Accessibilité H diminuée  
=  
tritium enfoui

**Protéines**

# Résultats – Spéciation du TOL



Myriophylles



Paroi cellulosique

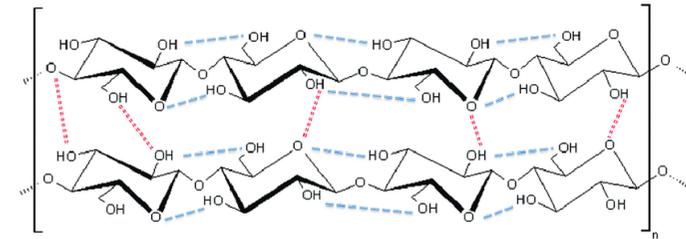
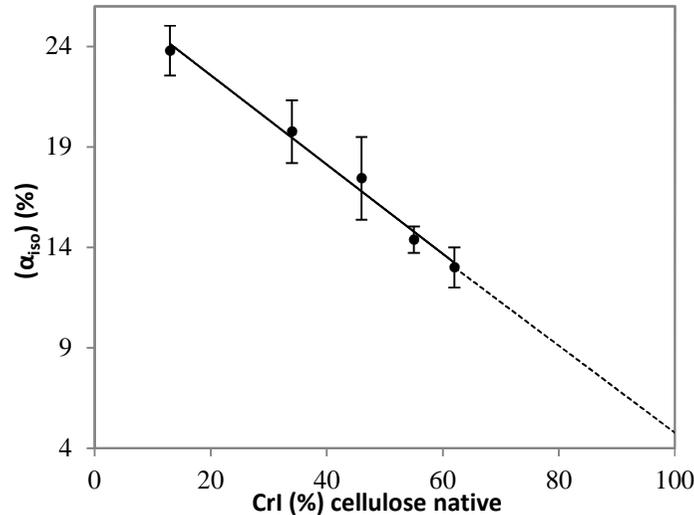
$\alpha_{\text{modèle}}$	31,5 %	29,0 %
$\alpha_{\text{iso}}$	26,4 ± 0,5 %	16,1 ± 0,6 %

Estimation :

$$(\alpha_{\text{iso calculé}}) = \sum r_{x_{i-\text{maj}}} \times (\alpha_{\text{iso}})_{x_{i-\text{maj}}} + r_{x_i} \times (\alpha_{\text{modèle}})_{x_i}$$

→ Spéciation du TOL dans une matrice  
 =  
 Complexités moléculaires du constituant  
 majoritaire

## Le modèle expérimental basé sur le CrI de la cellulose :



$$(\text{CrI}) (\%) = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad \text{Segal et al. (1959)}$$

$$(\alpha_{\text{cellulose}}) = -0,2224 \times (\text{CrI}) + 27,012 ; (\text{CrI}) \in [12 ; 100]$$

## Application au *Myriophyllum Spicatum* :

$$(\alpha_{\text{iso calculé}}) = \sum r_{x_{i-\text{maj}}} \times (\alpha_{\text{iso}})_{x_{i-\text{maj}}} + r_{x_i} \times (\alpha_{\text{modèle}})_{x_i}$$

$$(\alpha_{\text{cellulose}}) + (\alpha_{\text{protéines}})$$

4,8 - 19,4 %

0 - 12,4 %

Constituants majoritaires de la biomasse terrestre...

Caractéristiques moléculaires  
quantifiables  
=  
Déduction universelle de la spéciation  
du TOL

**MERCI DE VOTRE ATTENTION**

Journées techniques « Faune, Flore, Denrées et Radioactivité »

-

17 et 18 Novembre 2021