

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CONTROLE PAR ANALYSE EN CONTINU
DES EAUX DE RUISSELLEMENT D'UNE USINE
TRAITANT DE L'URANIUM
ET DIVERS PRODUITS CHIMIQUES
AVEC COMMANDE AUTOMATIQUE
DES VANNES DE DECHARGE

par

Michèle ARCHIMBAUD, Claude SIMEON

DIRECTION DES PRODUCTIONS

Centre de Pierrelatte

Rapport CEA - R - 3531

1968

Ba

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N. - SACLAY B.P. n°2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

CEA-R-3531 - ARCHIMBAUD Michèle, SIMEON Claude

CONTROLE PAR ANALYSE EN CONTINU DES EAUX DE
RUISSELLEMENT D'UNE USINE TRAITANT DE L'URANIUM
ET DIVERS PRODUITS CHIMIQUES AVEC COMMANDE
AUTOMATIQUE DES VANNES DE DECHARGE

Sommaire. - Ce rapport décrit un mode de contrôle des eaux de ruissellement provenant du Centre de Pierrelatte basé sur une analyse en continu, avec enregistrement des corps susceptibles de se retrouver accidentellement dans les réseaux hydrologiques correspondants (chlorures, fluorures, chrome VI, uranium).

Le déclenchement d'une alarme à partir de seuils choisis permet de fermer automatiquement les vannes de décharge et d'arrêter ainsi l'écoulement vers l'extérieur.

./.

CEA-R-3531 - ARCHIMBAUD Michèle, SIMEON Claude

CONTINUOUS ANALYTICAL CONTROL OF THE STREAMING
WATERS IN A URANIUM TREATMENT PLANT AND
OF VARIOUS CHEMICAL PRODUCTS USING AUTOMATIC
DISCHARGE VALVES

Summary. - This report describes a method for controlling the streaming waters produced by the Pierrelatte Centre ; it is based on continuous analysis, with simultaneous recording of the species liable to be found accidentally in the corresponding hydrological circuits (chlorides, fluorides, chromium VI, uranium).

An alarm set off at pre-determined thresholds leads to an automatic cutting off of the discharge valves ; the outward flow of the waters is thus interrupted.

./.

Cette étude montre quelles peuvent être les diverses applications de cette méthode de contrôle des eaux et elle indique un ordre de grandeur du prix de revient.

1968

24 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

This study has shown the various applications which can be found for this water control method, and gives an idea of the cost price.

1968

24 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7^e.

PLAN DE CLASSIFICATION

- | | |
|---|--|
| <p>1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS</p> <p>2. BIOLOGIE ET MEDECINE</p> <p>2. 1 Biologie générale
2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie
2. 3 Médecine du travail
2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie
2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine</p> <p>3. CHIMIE</p> <p>3. 1 Chimie générale
3. 2 Chimie analytique
3. 3 Procédés de séparation
3. 4 Radiochimie</p> <p>4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE</p> <p>5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE</p> <p>6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX</p> <p>6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux
6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux
6. 3 Corrosion</p> <p>7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS</p> <p>7. 1 Neutronique et physique des réacteurs
7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité
7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs</p> | <p>8. PHYSIQUE</p> <p>8. 1 Accélérateurs
8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements
8. 3 Physique des plasmas
8. 4 Physique des états condensés de la matière
8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie
8. 6 Physique nucléaire
8. 7 Electronique quantique, lasers</p> <p>9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES</p> <p>10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS</p> <p>10. 1 Protection sanitaire
10. 2 Contrôle des rayonnements
10. 3 Traitement des effluents</p> <p>11. SEPARATION DES ISOTOPES</p> <p>12. TECHNIQUES</p> <p>12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide
12. 2 Techniques des températures extrêmes
12. 3 Mécanique et outillage</p> <p>13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE</p> <p>13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines
13. 2 Etudes économiques, programmes
13. 3 Divers (documentation, administration, législation, etc...)</p> |
|---|--|

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2 200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

The C.E.A. reports starting with n° 2 200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e.

- Rapport CEA-R-3531 -

Centre de Pierrelatte
Direction des Productions
Section Protection

CONTROLE PAR ANALYSE EN CONTINU DES EAUX
DE RUISSELLEMENT D'UNE USINE TRAITANT
DE L'URANIUM ET DIVERS PRODUITS CHIMIQUES
AVEC COMMANDE AUTOMATIQUE
DES VANNES DE DECHARGE

par

Michèle ARCHIMBAUD, Claude SIMEON

- Octobre 1968 -

**CONTROLE PAR ANALYSE EN CONTINU
DES EAUX DE RUISSELLEMENT D'UNE USINE
TRAITANT DE L'URANIUM ET DIVERS PRODUITS CHIMIQUES
AVEC COMMANDE AUTOMATIQUE DES VANNES DE DECHARGE**

INTRODUCTION

Afin d'assurer le contrôle des eaux de ruissellement et d'évacuation provenant du site de l'usine de Pierrelatte, la Protection du Centre a dû mettre sur pied une procédure de mesures et de surveillance.

Cette dernière était nécessitée par les impératifs réglementaires, la nature et les quantités de produits manipulés, et par les caractéristiques hydrographiques de la région.

Il était également utile d'automatiser au maximum les modalités de contrôle afin de faire appel à un personnel réduit tout en gardant une bonne sécurité.

La méthode qui est décrite dans ce rapport est appliquée au réseau d'eaux pluviales, fondamentalement distinct de celui des effluents chimiques. Elle est basée sur une analyse en continu, avec enregistrement, des corps susceptibles de se retrouver accidentellement dans les eaux considérées.

Le déclenchement d'une alarme à partir de seuils choisis, permet de fermer automatiquement les vannes de décharge et d'arrêter ainsi l'écoulement vers l'extérieur.

Bien que ce dispositif d'analyse en continu ait été réalisé pour un cas particulier, il peut s'appliquer à des exigences différentes :

- contrôle d'effluents chimiques ou organiques,
- aiguillage de bains ou de solutions particulières,
- suivi permanent d'un procédé par l'analyse,
- vérification de potabilité chimique,
- irrigation,
- pisciculture ...

Cette énumération n'étant pas limitative et de nombreuses adaptations pouvant être envisagées.

Ce dispositif automatique est doublé d'une installation de prélèvements chronologiques par cycles, qui permet le cas échéant de disposer d'un échantillon d'eau de volume suffisant pour effectuer des analyses de vérification à partir d'une alarme à un moment donné.

Nous donnons ci-dessous quelques renseignements généraux sur les caractéristiques hydrologiques de la région où nous avons effectué ces essais afin de les placer dans leur cadre de réalisation.

HYDROLOGIE SOUTERRAINE

Au contact des marnes s'accumule une nappe phréatique dont le niveau oscille piézométriquement de façon variable suivant les endroits et les précipitations atmosphériques, ces dernières jouant un rôle prépondérant. Dans certains cas notamment au Sud du site, à la limite du département du Vaucluse le niveau piézométrique coïncide parfois avec le niveau T.N. créant des zones marécageuses, au Nord certains terrains avaient d'ailleurs été utilisés pour des essais de rizières.

Cette nappe s'écoule dans le sens Nord-Est Sud-Ouest et s'étend dans toute la plaine voisine du Rhône où elle est utilisée pour l'alimentation en eau de nombreuses exploitations agricoles et pour l'irrigation.

A part les précipitations la nappe est alimentée par les eaux de surfaces s'écoulant sur le site ou à son voisinage immédiat; ce qui nous amène à :

L'HYDROLOGIE SUPERFICIELLE

A l'Est du grand axe Nord-Sud du site se trouve le canal d'aménage de DONZERE-MONDRAGON dont le débit moyen est de l'ordre de 1 000 m³/sec. Celui-ci est bordé d'un autre canal de régulation alimenté par les percolations du canal principal. Il reçoit également une partie des débits du contre-canal rive gauche (du canal-principal) par une dérivation passant en siphon sous ce dernier et alimentant également par trop plein et vanne l'axe hydrologique "La Gaffière".

Ce cours d'eau est destiné à évacuer les eaux excédentaires provenant des rives gauche et droite du canal et à les amener au Lauzon à 4,6 km plus au Sud qui traverse la vallée du Rhône en passant entre BOLLENE et LAPALUD, au Nord de LAMOTTE-DU-RHONE pour aller se jeter dans le Rhône en aval de PONT-ST-ESPRIT. Les eaux du Lauzon servent à l'irrigation d'une bonne partie des terrains traversés.

RESEAUX DU SITE

De manière à assurer rapidement l'évacuation des eaux pluviales ou les hautes eaux de la nappe phréatique un réseau de canaux de drainage et d'évacuation a été construit sur le site.

Ces canaux sont au nombre de 5 (figure 1) :

- un canal Nord orienté Est-Ouest
- un canal Central orienté Est-Ouest
- un canal Sud orienté Est-Ouest

Réunis par :

- un canal Ouest orienté Nord-Sud
- un canal Est orienté Nord-Sud

Toutes les eaux se réunissent dans le canal Sud qui les amène dans un bassin d'étalement dit "Bassin Tampon" de 15 000 m³ de capacité.

Ce bassin est relié :

- a) - au canal de DONZERE-MONDRAGON par une batterie de 3 pompes d'un débit de 2 m³/sec chacune.
- b) à la Gaffière, et donc au Lauzon par un canal d'évacuation.

Canaux de drainage et d'évacuation sont constitués par des profils de ciment perforés et juxtaposés.

Un texte officiel règlemente les débits à envoyer dans la Gaffière, débits variables suivant les conditions du moment, allant de la totalité du ruissellement du site à un maximum de 2 m³/sec en passant par une moyenne de 320 l/sec.

Un jeu de vannes Neyrpic assure la régulation quantitative de ces débits.

Lorsque la quantité d'eau à évacuer est supérieure aux possibilités de la Gaffière, les pompes sont mises en route et refoulent dans le canal de DONZERE-MONDRAGON.

Les eaux s'écoulant dans les canaux du site proviennent des infiltrations, des écoulements de toitures et ruisseaux traversant les diverses usines ou ateliers. Ce réseau est complètement indépendant du réseau d'effluents chimiques ou uranifères et ne doit transporter aucun produit, aucun rejet.

Néanmoins à la suite de certains incidents pouvant survenir, des produits anormaux seraient véhiculés par ce réseau et l'expérience nous a appris qu'un contrôle sévère devait être fait sur ces eaux pour éviter une pollution chimique aval, d'autant plus sensible que la quasi totalité du débit de la Gaffière est constituée par les écoulements du site.

Les eaux de la Gaffière et du Lauzon abritant une flore et une faune très denses toute pollution se traduirait par la mort de poissons et un appauvrissement hydrobiologique très net sans compter les incidences sur l'irrigation par la voie des reconcentrations.

EN CONSEQUENCE

Les impératifs techniques auxquels nous avons eu à faire face, sont les suivants :

- Procéder à un contrôle analytique permanent, de la qualité des eaux ayant traversé le site et s'écoulant à l'extérieur.

En effet l'arrêté réglementant les rejets du Centre de Pierrelatte, et les divers problèmes hydrologiques stipule qu'aucun produit suspect, ne doit se trouver en teneur anormale dans les eaux de la nappe, ou dans le réseau superficiel Gaffière-Lauzon, la totalité des rejets d'effluents chimiques s'effectuant avec une procédure appropriée dans le canal de DONZERE-MONDRAGON.

La nappe à l'aval du site est utilisée à plusieurs fins notamment l'alimentation de nombreuses fermes, et l'irrigation des cultures, particulièrement sensibles à la composition chimique des eaux. La nécessité d'un contrôle sérieux est donc évidente.

- Assurer un écoulement pratiquement continu des eaux pour réalimenter normalement les rivières aval (Gaffière-Lauzon), tout en gardant la possibilité d'arrêter rapidement le débit, si un accident de pollution se produisait.

- Avoir la possibilité de fermer rapidement et automatiquement, les vannes de décharge si un produit anormal apparaissait, et parallèlement avertir l'agent de permanence qu'une anomalie est signalée.

- L'expérience acquise depuis la mise en service de l'installation qui fait l'objet de ce rapport, nous a permis de voir que les résultats escomptés avaient été atteints, et que plusieurs incidents avaient pu être "bloqués" avant qu'ils ne prennent un développement gênant.

MODALITES DE CONTROLE

Dans un premier stade nous avons procédé à des évacuations discontinues du Bassin Tampon après contrôle de la qualité des eaux.

Dès que la bassin était plein nous effectuons des tests biologiques et des analyses avant d'ouvrir la vanne d'évacuation.

Mais étant donné qu'à certaines périodes le Bassin Tampon se remplit plusieurs fois par jour, cette opération de vidange à réaliser jour et nuit représentait une sujétion importante en personnel et moyens ; d'autre part l'arrêté réglementant les rejets d'eaux pluviales prévoit un écoulement continu.

Afin de contrôler qu'aucun rejet toxique ne s'effectue par cette voie nous avons mis en place un dispositif de contrôle systématique comprenant :

- 1° - un test biologique permanent,
- 2° - un analyseur en continu des produits se rencontrant le plus fréquemment sur nos installations,
- 3° - un pH-mètre enregistreur,
- 4° - un hydrocollecteur.

La première difficulté rencontrée a été la nécessité de réaliser des dosages d'éléments ou de corps à de faibles concentrations de l'ordre de ce que l'on rencontre normalement dans les eaux, ce qui a entraîné la mise au point de méthodes d'analyses chimiques correspondantes, présentant une sensibilité et une fiabilité suffisantes.

D'autre part il fallait, en raison des caractéristiques de l'écoulement, obtenir des dosages permanents, 24 heures sur 24, pour assurer une surveillance continue. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi, comme matériel de base un analyseur en continu à principe colorimétrique, qui malgré son prix d'achat (40 000 f par corps à doser) était le seul dispositif susceptible de répondre à nos besoins après une mise au point et une adaptation indispensables, ne serait-ce que pour diminuer le temps de réponse correspondant à l'alarme (actuellement ce temps de réponse varie de 10 à 20 minutes).

Etant donné le prix unitaire de ce matériel, il était indispensable de n'installer que le nombre nécessaire d'appareils en fonction de la toxicité des produits, et de leur probabilité de rencontre dans les eaux de ruissellement. C'est la raison pour laquelle nous avons sélectionné les fluorures, l'uranium, le chrome, les chlorures, l'ammoniaque pour effectuer les dosages continus nécessaires.

Il est évident, pour des raisons aussi bien techniques qu'économiques, qu'il est impensable de réaliser une analyse de tous les toxiques possibles, susceptibles de se rencontrer un jour ou l'autre dans un établissement industriel du type considéré, c'est la raison pour laquelle nous avons réalisé, parallèlement au dispositif d'analyse, un système de test biologique permanent qui permet d'apprécier globalement la toxicité éventuelle de l'eau.

L'identification des produits suspects par analyse en continu et l'indication de l'heure à laquelle ils sont apparus permet aussi de rechercher leur origine d'émission et de remédier rapidement aux défauts qui peuvent être à l'origine de leur présence.

I - TEST BIOLOGIQUE

Dans les canaux avant la jonction avec la rivière sont installés des bassins contenant des poissons de différentes espèces.

Les eaux étant le plus fréquemment claires, les agents de quart lors de leurs rondes notent l'état des poissons et leur comportement.

Ce test biologique permet de détecter une toxicité aigüe due à un corps non dosé par l'analyseur en continu.

II - ANALYSEUR EN CONTINU

Le principe de l'appareillage Technicon est un dosage colorimétrique où la loi de BEER est applicable c'est-à-dire :

- que si le rayonnement incident sur la cuve de mesure est monochromatique,
- que si l'absorption se fait dans un milieu uniforme,
- que si la concentration de la solution absorbante n'est pas trop élevée

$$\text{densité optique} = 10 \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l \cdot c.$$

Où :

- I_0 = intensité du faisceau lumineux à l'entrée de la solution
- I = intensité du faisceau lumineux à la sortie de la solution
- l = longueur de la cuve de mesure
- c = concentration du corps absorbant
- ϵ = coefficient d'extinction

Pour satisfaire à ces conditions l'échantillon, prélevé en continu, est mélangé avec des réactifs caractéristiques de l'élément à doser. La réaction colorimétrique étant effectuée le flux liquide traverse un colorimètre monté en parallèle avec enregistreur qui indique toute variation de densité optique dans la réaction effectuée.

A - APPAREILLAGE

1° - Appareils pour la préparation de l'échantillon

Les eaux que nous analysons sont plus ou moins chargées de matières en suspension (de 20 à 60 mg/l). Le premier objectif est de les rendre limpides. Pour cela elles passent dans un bac de décantation, puis dans un dialyseur.

a) - Le bac de décantation

L'eau est aspirée au point de prélèvement par une pompe Guinard avec un débit de 20 l/mn à travers des canalisations calorifugées.

L'eau est envoyée directement dans un bac de décantation de 1,20 m de long comprenant 5 compartiments (figure 2). L'eau est aspirée au niveau supérieur du dernier compartiment du bac de décantation. Pour parfaire la limpidité de l'échantillon il traverse le dialyseur Technicon.

b) - Le dialyseur

La dialyse est basée sur la différence d'activité de deux solutions.

Soit un bécher dont le fond a été remplacé par une membrane de cuprofan et contenant une solution de chlorure de sodium. Ce bécher est placé dans un cristalliseur contenant de l'eau distillée.

Après un laps de temps déterminé il y aura présence de chlorures dans l'eau du cristalliseur alors que la concentration en chlorures dans le bécher aura diminué. Les ions chlorures diffusent à travers la membrane avec une vitesse : $v = f(t, T, S, a_1, a_2)$

- v = vitesse de diffusion
- t = temps
- T = température
- S = surface de la membrane
- a_1)
- a_2) = activités des solutions en présence

Afin que ces paramètres soient fixés un élément de dialyse est constitué par deux plateaux comportant des rainures symétriques. Les deux plateaux sont séparés par une membrane de cuprofan.

D'un côté de la membrane c'est l'échantillon qui chemine, de l'autre côté c'est le liquide de contre-dialyse en l'occurrence de l'acétate de Na qui circule à la même vitesse que l'échantillon. Les ions diffusent à travers la membrane si bien que le liquide de contre-dialyse se charge en ions car l'activité de la solution est plus faible.

Le rendement de dialyse est constant pour un ion déterminé à une concentration donnée. Si les réactions chimiques choisies suivent effectivement la loi de BEER, après dialyse les courbes d'étalonnage ne correspondent pas à une droite car le rendement de dialyse dépend de la concentration de l'ion.

Le temps de dialyse est fixé à 10 mn et la température du dialyseur est maintenue à 40 °C.

2° - Appareils pour l'analyse

a) - La pompe

Dès la sortie du bac de décantation l'échantillon est aspiré à l'aide de la pompe péristaltique Technicon.

Les pompes péristaltiques que nous utilisons peuvent supporter 15 tuyaux souples. La vitesse de rotation de la pompe est absolument constante, les débits des liquides varient en fonction du diamètre intérieur du tuyau que l'on choisit. Il varie de ϕ 0,1 à 2,8 mm ce qui correspond à des variations de débit de 0,015 cc/mn à 3,9 cc/mn.

On utilise trois sortes de tuyaux :

- le tygon pour les réactifs autres qu'acides forts et solvants
- le solvaflex pour certains solvants organiques
- l'acidflex pour les acides forts
- l'isoversinic pour le tétrachlorure de carbone.

En permanence l'échantillon est pulsé par la pompe péristaltique jusqu'au dialyseur. A la sortie de cet instrument la pompe péristaltique aspire d'une part le liquide de contre-dialyse d'autre part les différents réactifs pour obtenir la réaction colorimétrique désirée qui se développe dans les bobines de mélange et de délai, ou le bain-marie.

b) - Bobines de mélange et de délai

Dans les bobines de mélange le liquide circule de bas en haut ou vice versa afin que les réactifs et l'échantillon s'homogénéisent.

Il est indispensable d'ajouter une bobine de mélange après l'introduction d'un nouveau réactif. Parfois plusieurs bobines sont nécessaires pour obtenir une bonne homogénéisation (voir manifold).

Pour une réaction colorimétrique c'est après un certain temps 't' que l'on obtient un développement maximum de la coloration.

Pour matérialiser ce temps 't' le liquide circule dans une bobine de délai.

Certaines réactions colorimétriques se développent rapidement et plus complètement à une température supérieure à la normale. Dans ce dernier cas la bobine de délai est plongée dans un bain thermostatique équipé d'un thermomètre à contact.

Quand la réaction est complètement développée le liquide parvient au colorimètre.

c) - Colorimètre

Pour être dans les conditions où la loi de BEER est applicable c'est-à-dire :

$$\text{Densité optique} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c.$$

Le colorimètre est composé :

- d'une lampe au tungstène
- de filtre approprié à chaque analyse afin d'obtenir un faisceau monochromatique
- d'une cuve de mesure tubulaire, où le flux liquide circule, d'une longueur optique de 15 mm ou de 50 mm suivant la sensibilité de l'analyse que l'on désire obtenir
- d'une cellule photoélectrique de mesure
- d'une cellule photoélectrique de référence de façon à annuler les fluctuations de la lampe, les deux cellules sont montées en opposition.

Le colorimètre est monté en parallèle avec un enregistreur qui amplifie le signal et indique les variations de densité optique dues à l'analyse de l'échantillon.

3° - Evacuation des réactifs

Les solutions usagées sont envoyées dans un bac de récupération d'où elles sont pompées automatiquement dans une citerne.

B - ANALYSE

Nous dosons en continu dans les eaux pluviales les éléments suivants :

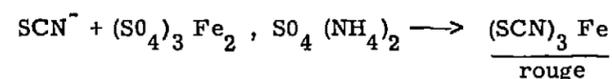
- chlorures
- fluorures
- chromates

Les analyses de l'uranium et de l'ammoniaque sont encore au stade d'expérimentation au laboratoire.

Nous avons choisi ces corps soit parce qu'ils sont manipulés en grande quantité sur le site (chlorures, fluorures, uranium), soit à cause de leur toxicité pour les poissons (NH_4^+ et Cr VI).

1° - Chlorures

Principe : les chlorures réagissent avec le sulfocyanure mercurique pour donner le chlorure mercurique. Ils libèrent ainsi le sulfocyanure qui à son tour réagit avec le fer (III) de l'alun ferrique pour former le complexe sulfocyanure ferrique dont le maximum d'absorption est à 470 m μ (figure 10). La courbe d'étalonnage est représentée à la (figure 11).



Réactifs

- sulfocyanure mercurique
- alun ferrique

Expérimentation : Manifold 1

Sensibilité : 100 mg/l produisent une transmission de 45 pour cent

2° - Fluorures

La réaction est celle de YAMAMURA et coll [1]

Principe : les fluorures réagissent avec le chélate cérium-alizarine complexon rouge (1,2 - dihydroxyanthraquinon, 3 - ylméthylamine N,N - diacetic acid) pour former un double complexe bleu-lilas dont le maximum d'absorption est à 575 m μ (figure 12). La colorimétrie se développe en milieu acétone, la sensibilité de la méthode et la stabilité du complexe en sont accrues. La fixation du pH à 4 est un facteur très important. Nous effectuons une colorimétrie directe à 625 m μ . La courbe d'étalonnage est représentée à la figure 13.

Réactifs

- Nitrate de lanthane : 0,025 M
- Alizarine complexon : 0,0025 M
- Acétone
- Solution Tampon à pH = 4

Le réactif R est préparé manuellement à partir de ces solutions.

Expérimentation : Manifold 2

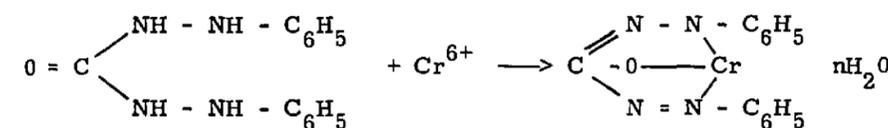
Sensibilité : 700 $\mu\text{g}/\text{l}$ produisent une transmission de 26 pour cent.

Remarque :

Cette réaction est extrêmement sensible aux variations de température.

3° - Cr VI

Principe : on forme un complexe avec la diphénylcarbazine en milieu sulfurique et acétone suivant la réaction suivante (2)



Diphénylcarbazine

Le maximum d'absorption est à : 550, m μ (figure 14). La courbe d'étalonnage est représentée à la (figure 15).

Réactifs :

- Solution de diphénylcarbazine
- Acide sulfurique
- Acétone

Expérimentation : Manifold 3

Sensibilité : 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ nous donnent une transmission de 14 pour cent.

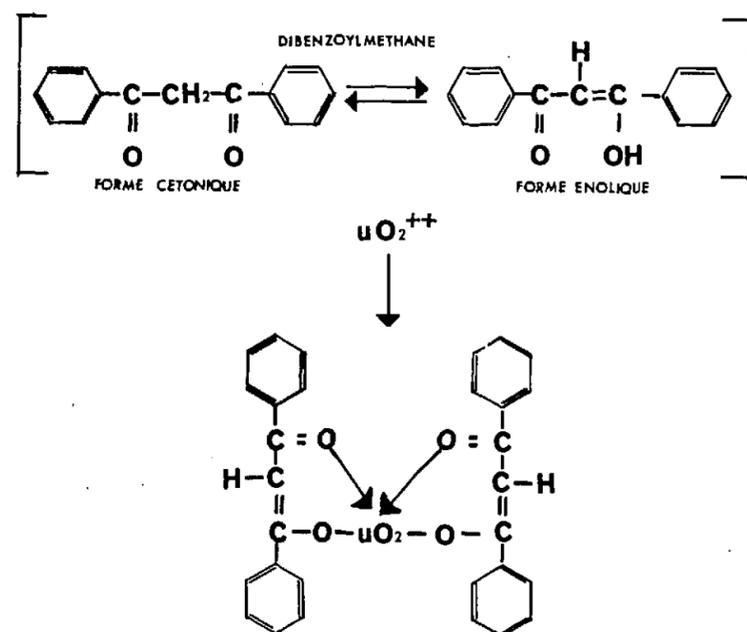
Remarque :

Cette réaction est extrêmement sensible aux variations de température.

4° - Uranium

Principe : le complexe de l'uranium avec le dibenzoylméthane est formé en milieu pyridine suivant la réaction suivante (3)

Dibenzoylméthane



Le complexe ainsi formé est extrait par du tétrachlorure de carbone.

Expérimentation : Manifold 4

Sensibilité : nous obtenons pour 25 $\mu\text{g/l}$ une transmission de 10 pour cent mais nous poursuivons nos essais pour améliorer la sensibilité car nous voulons détecter 10 $\mu\text{g/l}$ d'uranium.

5° - Ammoniaque

L'étude du dosage de ce corps est en cours.

C - EXPLOITATION DE L'ANALYSE

1° - Temps de réponse

A partir du bac de décantation l'alarme peut être donnée en 10 et 20 minutes suivant l'analyse considérée, ce délai correspondant à la circulation des solutions dans l'analyseur.

2° - Etalonnage

4 solutions sont susceptibles d'être introduites dans l'appareillage :

- eaux pluviales à analyser
- eau distillée
- solution standard
- solution d'alarme

On peut passer manuellement d'une solution à l'autre en tournant simplement un robinet à 3 voies étant donné que les solutions sont toujours en charge.

- Eau distillée

Elle est utilisée pour faire "le blanc" ; l'appareil est réglé grâce à un potentiomètre à 100 pour cent de transmission optique quand l'eau distillée, considérée comme échantillon, est mélangée avec les réactifs respectifs pour chaque analyse.

Elle est utilisée également pour le rinçage de l'appareil.

- Solution standard

Bien entendu pour chaque analyse une courbe d'étalonnage a été effectuée exactement dans les conditions de travail.

Pour vérifier qu'aucune dérive ne se produit, qu'elle soit due aux produits chimiques ou à l'électronique de l'enregistreur, cette solution standard est introduite périodiquement dans l'appareil.

Cette solution standard contient tous les ions analysés à des concentrations légèrement supérieures à la normale ;

	Teneur de la solution standard	Teneur normale des eaux pluviales
Chlorures mg/l	100	20
Fluorures $\mu\text{g/l}$	700	400
Chromates $\mu\text{g/l}$	50	< 50

Effectivement un programmeur équipé d'une came ouvre automatiquement une vanne ce qui permet l'arrivée de la solution standard alors qu'il déclenche la fermeture de la vanne alimentant l'appareil en échantillon d'eaux pluviales à analyser.

Le passage de la solution standard dure 20 minutes alors que le temps de passage de l'échantillon est de 1 h.20. Le cycle complet du programmeur est donc de 1 h 40.

Nous obtenons les courbes d'enregistrements (figures 3 - 4 - 5 - 6) qui nous permettent de détecter la moindre dérive de nos analyses. La réponse obtenue par le passage de la solution standard nous permet d'avoir un point de repère, même en cas de dérive, si une augmentation d'un ion particulier est enregistrée.

Solution d'alarme

Elle contient chaque ion aux concentrations auxquelles nous avons fixé l'alarme soit :

- chlorures 200 mg/l
- fluorures 1,5 mg/l
- chromates 100 $\mu\text{g/l}$

Chaque semaine nous réétalonnons l'ensemble de nos analyses avec d'une part bien entendu la solution standard et d'autre part la solution d'alarme qui permet de fixer les transmissions correspondant à ces différents seuils (figure 7 - 8).

3° - Alarme

Quand, lors de l'analyse normale, la transmission optique atteint la transmission correspondant au seuil d'alarme, l'enregistreur déclenche un signal qui est reporté à la salle des agents de quart. Le tableau du synoptique indique l'analyse qui a déclenché l'alarme.

En outre le signal de l'enregistreur ferme automatiquement les vannes, si bien qu'aucun écoulement n'est possible sur l'axe hydrologique de la Gaffière (figure 9).

Les vannes ne peuvent être réouvertes que manuellement lorsque l'agent de quart aura pris connaissance au local d'analyse des diagrammes d'enregistrement et aura vérifié que la concentration de l'ion considéré ne dépasse plus le seuil d'alarme.

L'agent de permanence, au cours d'une augmentation anormale de la concentration d'un ion, doit effectuer dans les différents canaux plusieurs prélèvements suivant une procédure prévue à l'avance.

D - COUT FINANCIER

1° - Eléments du coût

Outre les produits chimiques nécessaires à l'exploitation de l'analyse en continu (chlorures, chromates, fluorures), la conduite de l'appareillage Technicon fait appel à de la verrerie fragile, des tuyaux de pompe qu'il faut changer régulièrement pour avoir un pompage constant, un matériel électronique qu'il faut vérifier.

On estime, d'autre part, qu'il faut tabler sur 5 années de fonctionnement pour amortir le coût de l'appareillage.

Enfin, un Agent Technique Chimiste consacrerait 80 h par mois à l'entretien de l'appareillage, à préparer les réactifs d'analyse, à réétalonner les appareils et assurer la maintenance courante.

2° - Le coût mensuel

Compte tenu des éléments fournis plus haut, le coût mensuel de ces trois analyses s'élève à :

- produits chimiques :	480 f
- entretien de l'appareil :	200 f
- amortissement de l'appareil	2000 f
- personnel :	1350 f
	<hr/>
Total ...	4030 f

Le prix moyen de l'analyse continue, et mensuelle d'un élément, s'élève donc à 1340 f, ce qui correspond à environ 85 analyses manuelles.

Ce type de contrôle pourrait être effectué par prélèvement périodique, grâce à un hydrocollecteur par exemple, puis analysé en laboratoire des échantillons. Ce mode de surveillance serait beaucoup plus onéreux au point de vue personnel, il faudrait un travail de laboratoire en continu, et le temps de réponse de l'analyse serait beaucoup plus long que celui obtenu par le procédé continu (20 minutes), la fermeture des vannes ne pourrait pas être automatique et même au prix d'un gros travail, on perdrait l'avantage fondamental du système.

Ce dispositif permet également de faire un bilan des produits naturels drainés dans les canaux.

Il nous semble, en fonction de l'expérience acquise, que cette automatisation du contrôle, cette économie de main d'oeuvre réalisée, cette rapidité d'information avec la possibilité de transmettre à distance une alarme, constituent un procédé moderne susceptible de trouver dans l'industrie de nombreuses applications.

III - pH-METRE

Nous avons placé un pH-mètre industriel monté avec un enregistreur. Les électrodes de l'appareil plongent dans le premier compartiment du bassin de décantation

L'appareil est vérifié avec une solution étalon tous les jours. Un système d'alarme est également adapté sur cet appareil. Les alarmes sont fixées pour des pH de 5,5 et 8,5 et le processus est le même pour le déclenchement du signal que lors de l'analyse en continu.

IV - CONCLUSION

Ce dispositif mixte assure un contrôle permanent des eaux rejetées à l'extérieur du site et peut être appliqué à tout problème analogue.

Dans notre cas particulier l'analyseur en continu et le pH-mètre permettent de suivre en permanence l'évolution de la teneur de l'eau, d'une part en ions chlorures, fluorures, chromates et d'autre part en ions acides et hydroxydes, le test biologique en parallèle permettant de vérifier qu'aucun toxique violent n'est présent.

La précision obtenue est nettement supérieure à celle donnée par les méthodes manuelles.

Il est également très intéressant de posséder des enregistrements des différentes voies de mesures, qui peuvent constituer des documents de référence très valables.

Manuscrit reçu le 2 avril 1968

BIBLIOGRAPHIE

- [1] YAMAMURA et coll
Analytical chemistry 34, 1962, 1308
- [2] PASCAL
Vol XIV, p. 535
- [3] YOE J.H.
Anal. Chem., 1953, 25, 1200
- [4] ROSKAM R.Th.
Analytica chimica Acta 30, 1964, 56

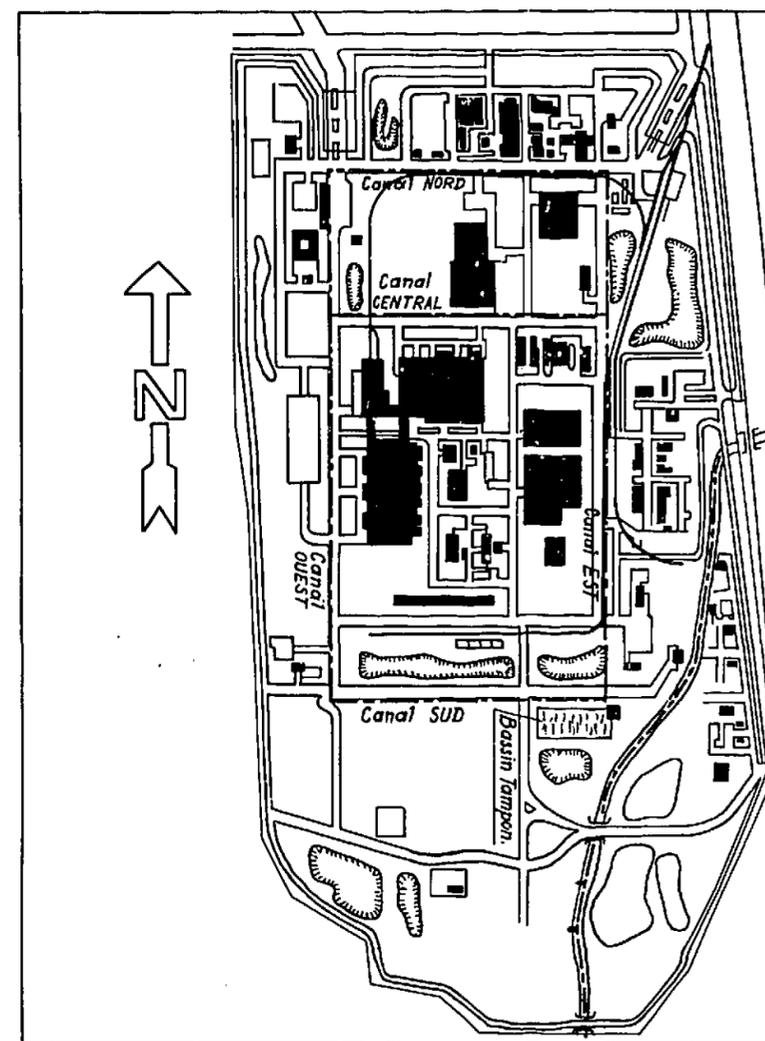


Figure 1

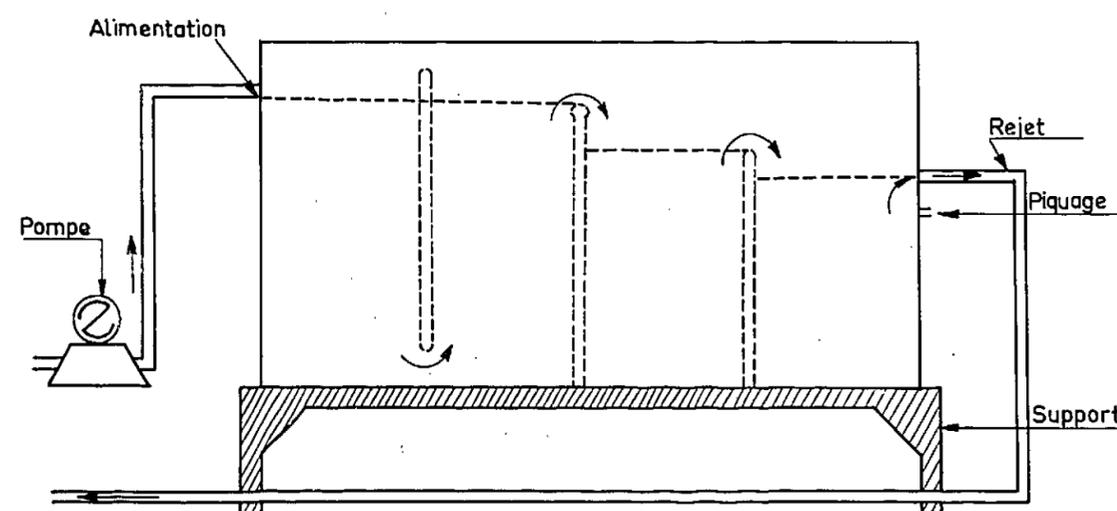


Figure 2
Vue en coupe du bac de décantation

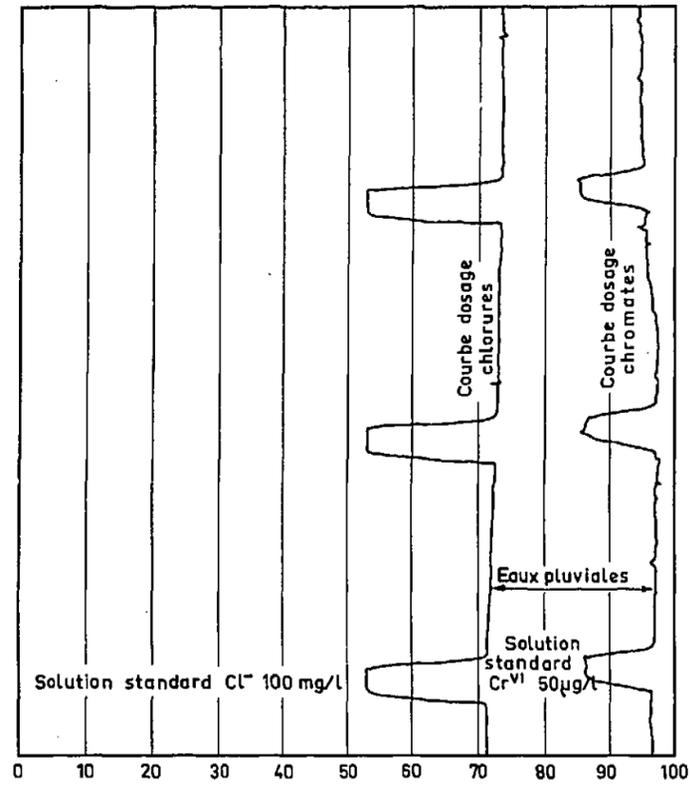


Figure 3
Etalonnage périodique

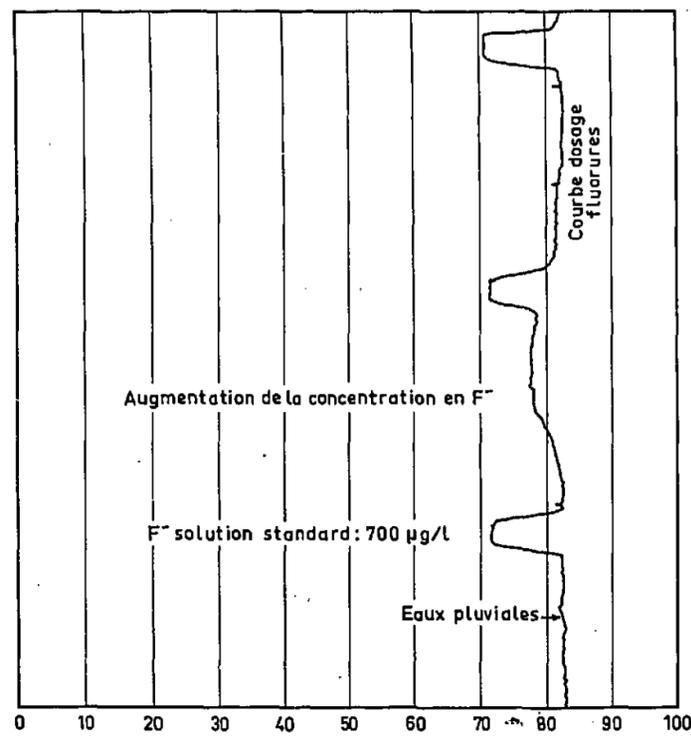


Figure 4

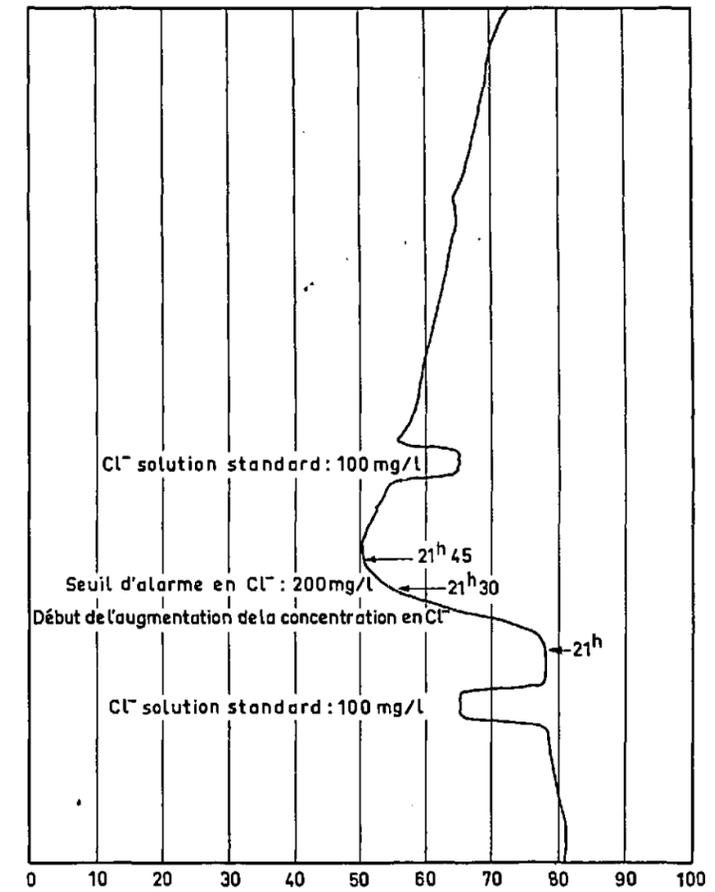


Figure 5

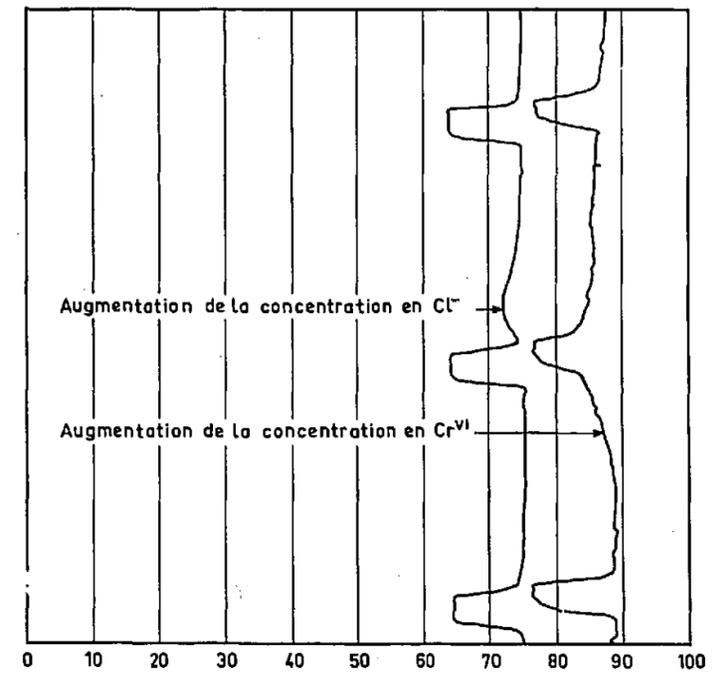


Figure 6

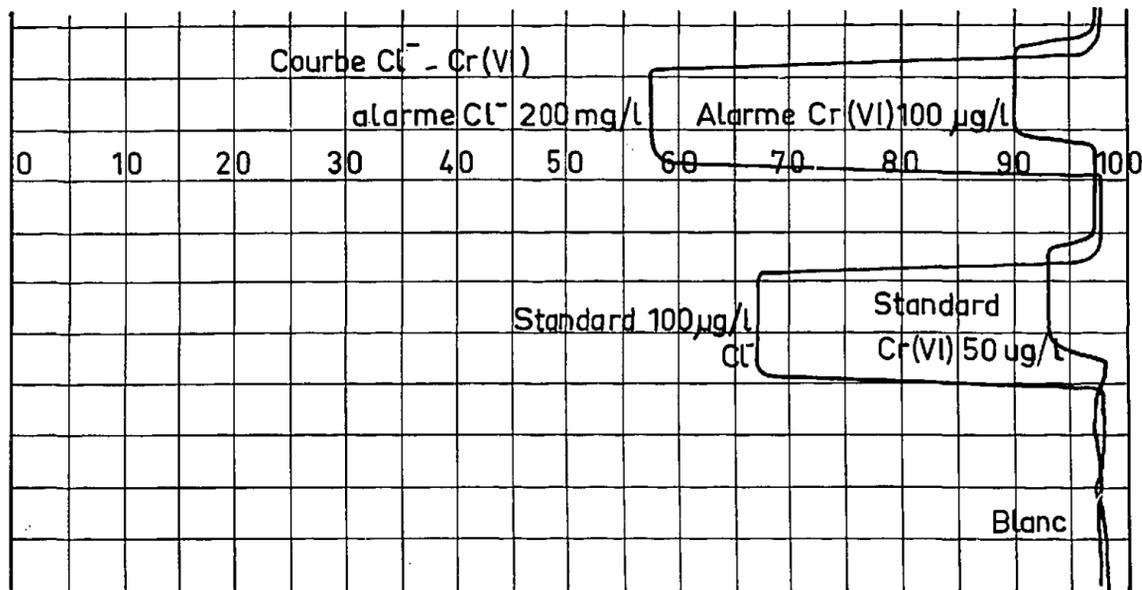


Figure 7

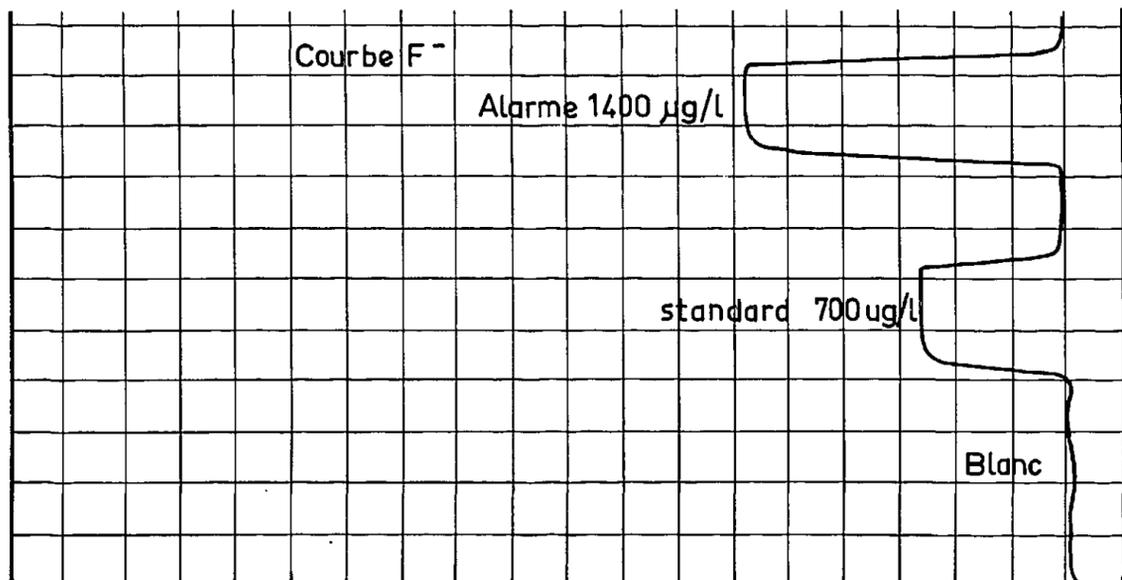


Figure 8

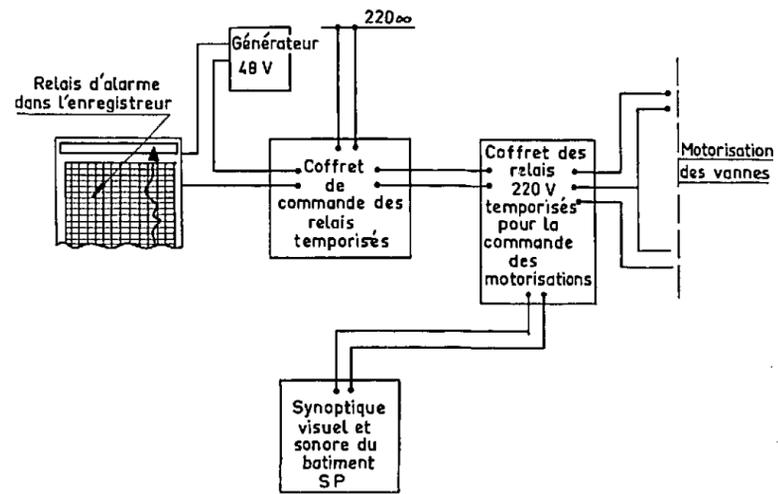


Figure 9

Schéma de principe du circuit alarme

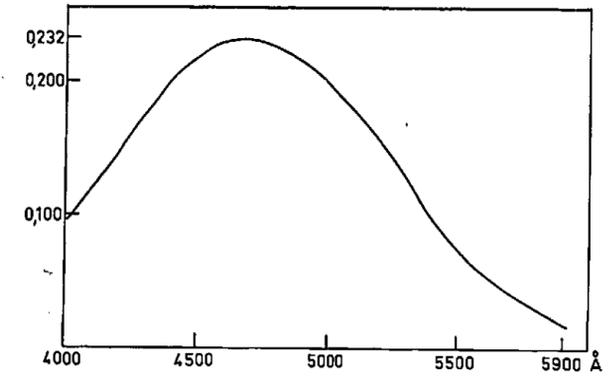


Figure 10

Spectre d'absorption du sulfocyanure ferrique (dosage chlorures) Max : 4700 Å

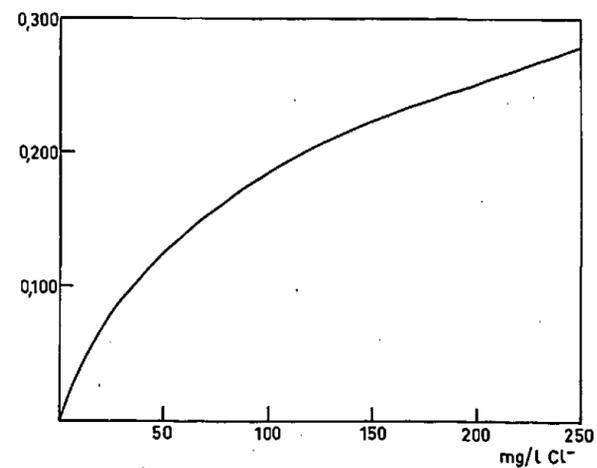


Figure 11

Courbe d'étalonnage chlorures

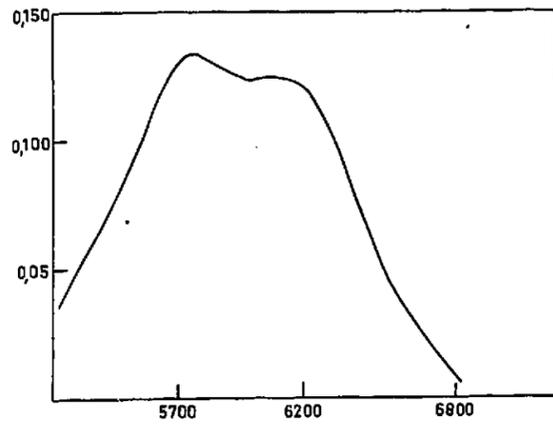


Figure 12
Spectre d'absorption

Double complexe cérium - alizarine complexon - fluorures

Max : 5750 Å

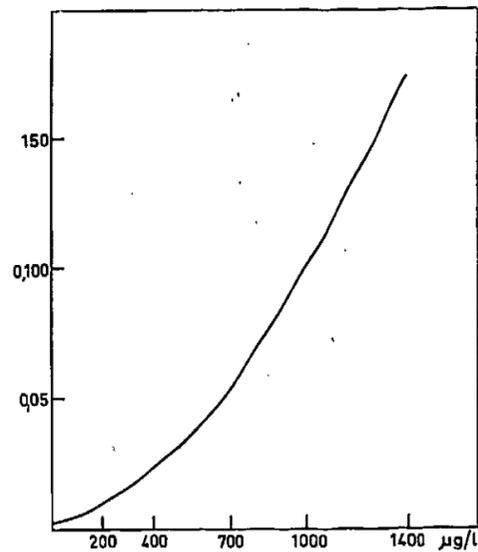


Figure 13

Fluor - Courbe d'étalonnage fluorures

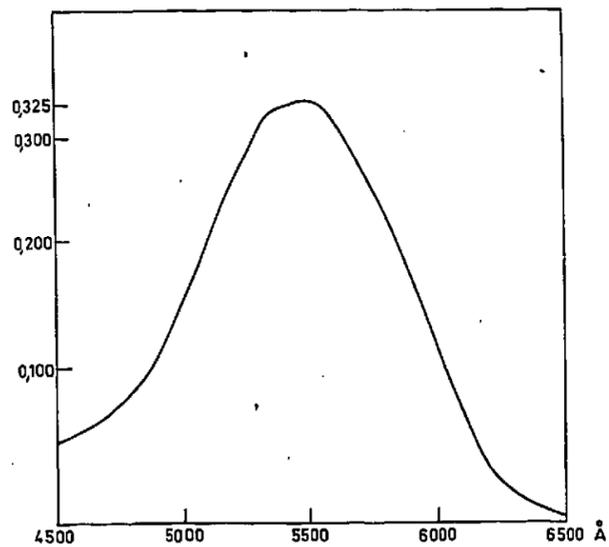


Figure 14

Spectre d'absorption du complexe Cr VI + diphenylcarbazide

Max : 5 500 Å

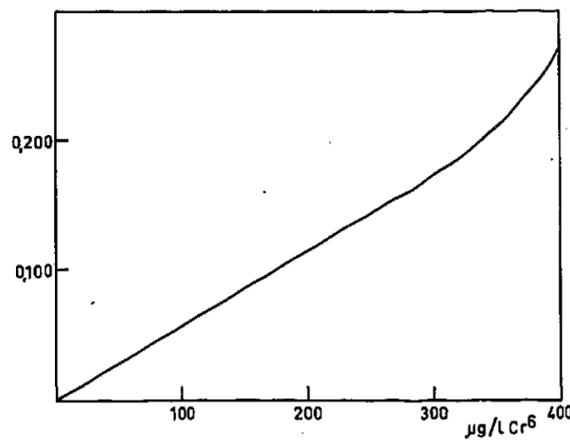
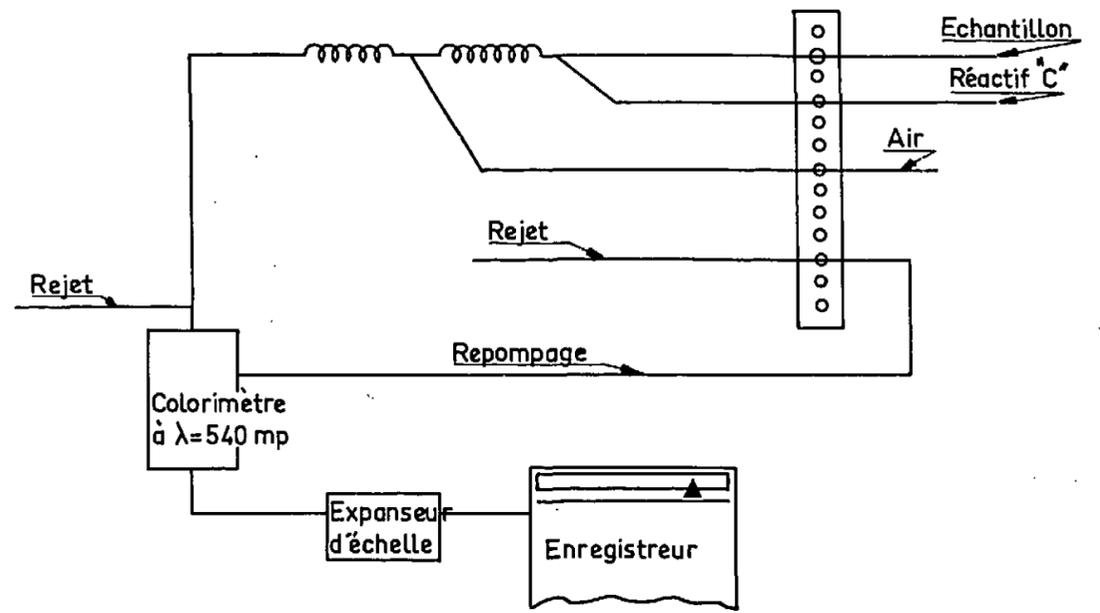


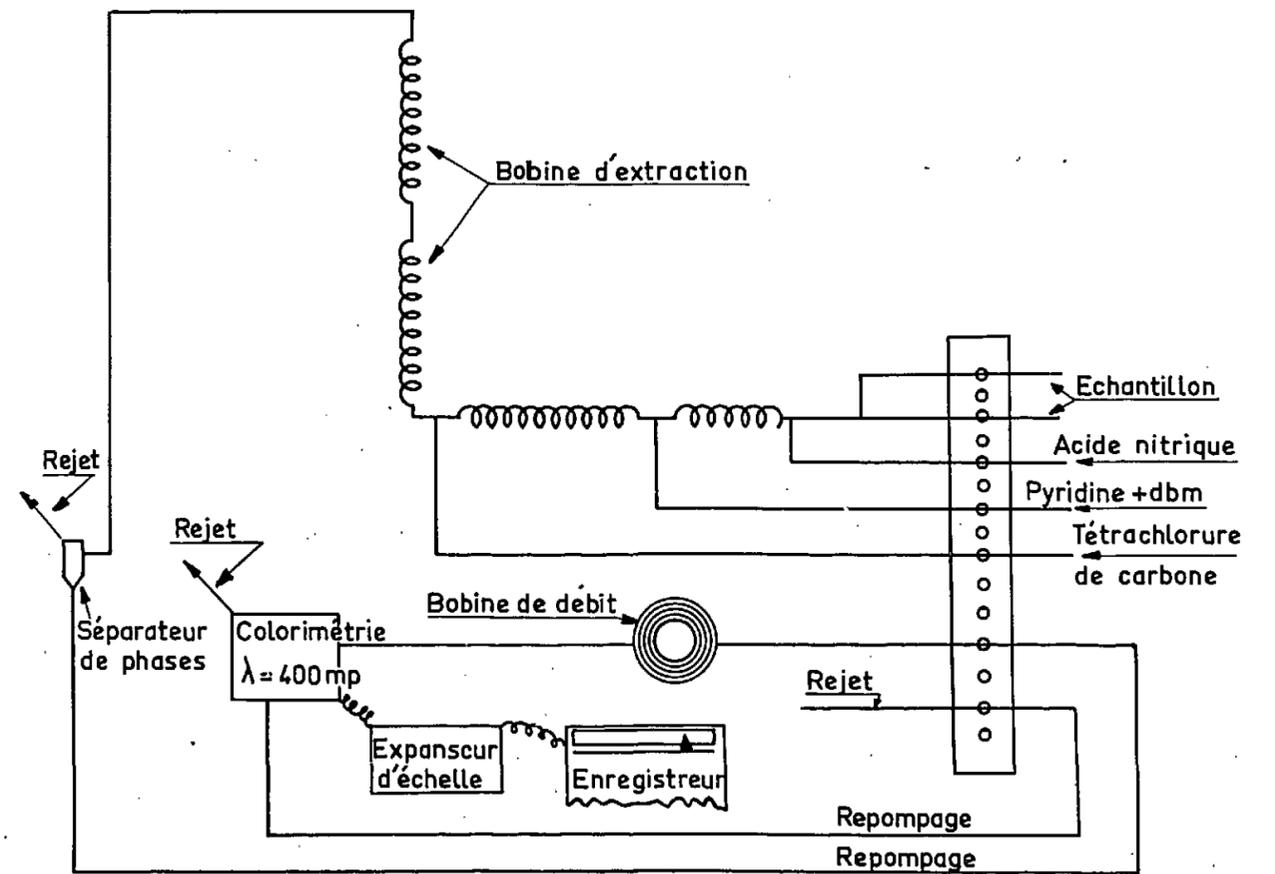
Figure 15

Courbe d'étalonnage Cr VI



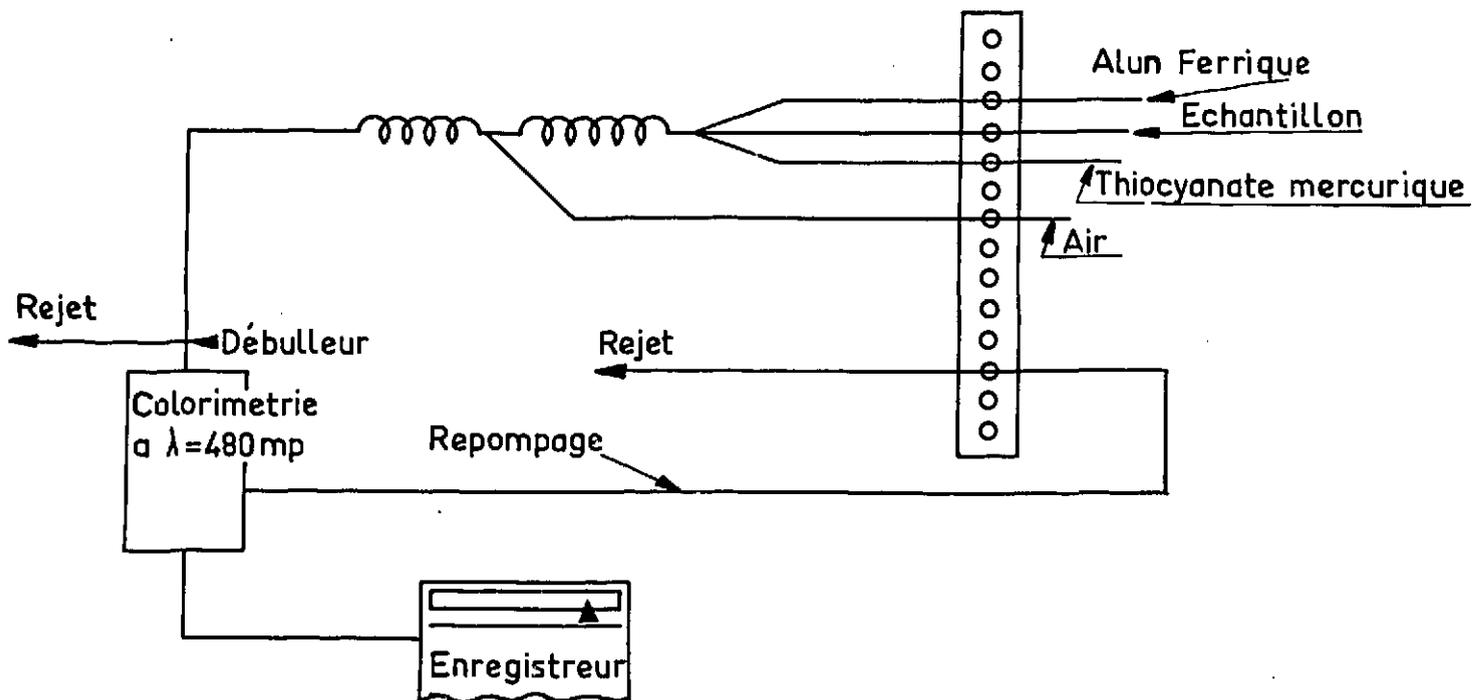
Manifold 3

Dosage Cr VI Colorimétrie à $\lambda = 540 \text{ m}\mu$



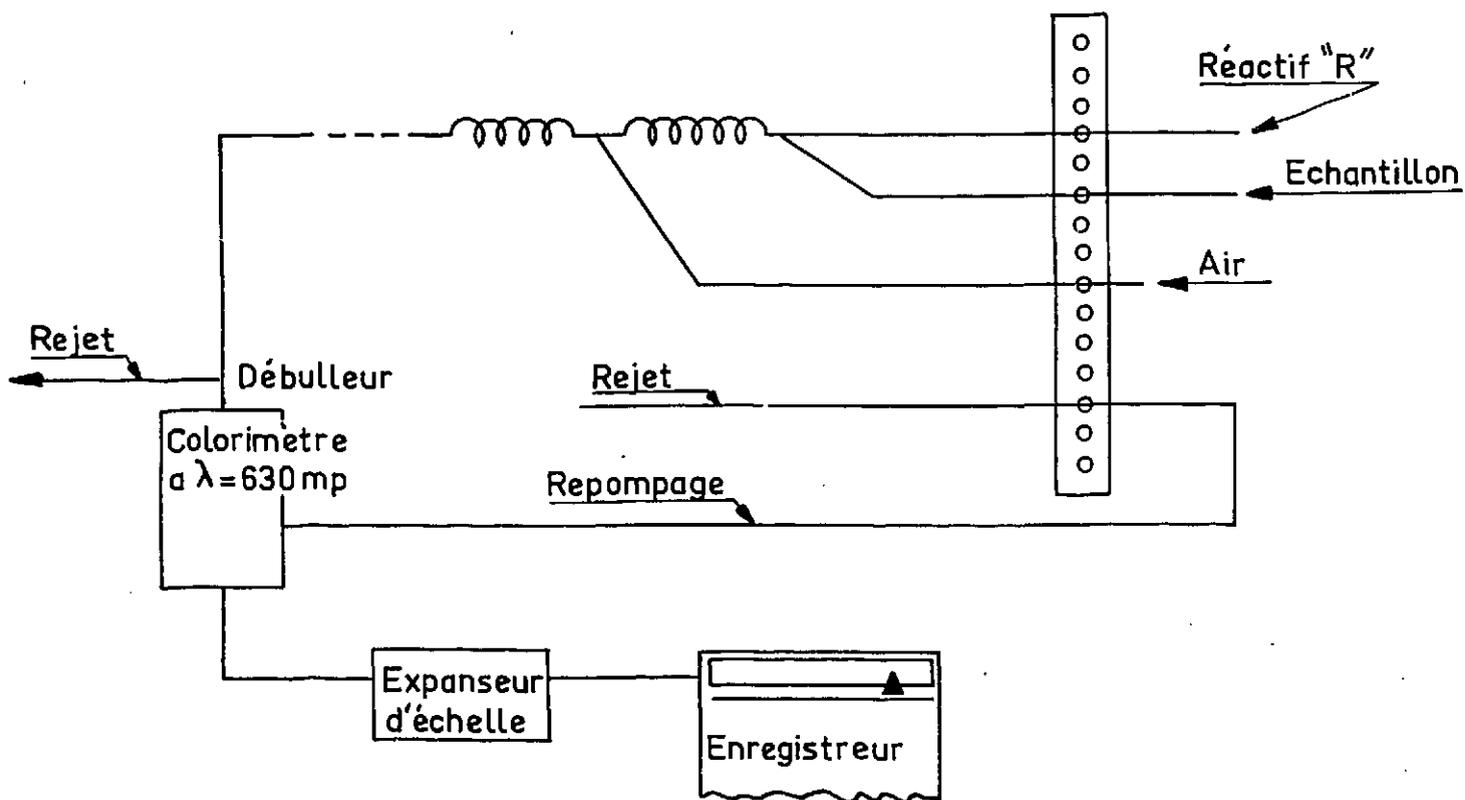
Manifold 4

Dosage uranium Colorimétrie à $\lambda 400 \text{ m}\mu$



Manifold 1

Dosage Cl^- Colorimétrie à 480 mp



Manifold 2

Dosage F^- Colorimétrie à $\lambda = 630 \text{ mp}$

FIN