

# Chimie organique et radiochimie

## Étude des interactions chimiques iode-peinture dans un réacteur nucléaire (de type R.E.P.) en situation d'accident grave

Yvan Aujollet

**Résumé** Lors d'un accident grave, 10 à 12 kg d'iode actif s'échappent du cœur d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée pour subir des réactions radiolytiques et thermiques (Dushman) dans le puisard constitué d'eau provenant du système de refroidissement de l'enceinte de confinement du réacteur. L'iode moléculaire formé, très volatil, est transféré dans la phase gazeuse de l'enceinte et peut réagir avec les sources organiques du réacteur. La principale source est la peinture : par sa masse et sa surface spécifique qui est la plus importante dans le réacteur. Différentes approches ont été nécessaires pour comprendre ce phénomène d'interaction iode-peinture : identifier les différents composants de la peinture, déterminer la structure chimique du polymère présent dans la peinture, synthétiser différents modèles d'un chaînon de polymère, identifier le(s) site(s) de réaction des iodés sur le polymère de la peinture, et étudier la réactivité entre les iodures désorbés et les modèles. L'étude directe de la réactivité du polymère est impossible à réaliser avec finesse, en raison principalement de l'absence d'outils analytiques appropriés. En modélisant les différentes fonctions chimiques du polymère par la synthèse chimique de petits fragments, plusieurs types de réactions que l'on peut qualifier de classiques ont pu être mis en évidence.

**Mots-clés** iode, amines tertiaires, transfert de charge, microscopie à balayage, modélisation moléculaire.

**Abstract** **Organic chemistry and radiochemistry: study of chemical interactions between iodine and paint of French nuclear reactor in a severe accident situation**

In Phebus (French in pile facility; PWR scale 1/5000) experiments, performed by the Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, few quantities of organic iodides were registered after interaction between iodine and reactor containment paint. This study concerns all mechanisms of chemical reactions between iodine and the polymer of the paint in order to estimate the organic iodides released from the paint. At first, all the paint components had been identified. Several models of chemical sites of the polymer were synthesized and tested with iodine in different conditions of temperature and radiation. These experiments showed interactions between iodine and secondary or tertiary amines by charge transfer. In few cases, the complex of tertiary amines creates oxidation reactions.

**Keywords** iodine, tertiary amines, charge transfer, scanning electron microscopy, molecular modelization.

L'étude concerne le devenir de l'iode radioactif émis par le cœur d'un réacteur à eau sous pression (REP) lors d'un accident grave. L'iode 131 est un élément radioactif de période 8,02 jours qui émet des rayonnements gamma et bêta moins ( $\gamma$ ,  $\beta^-$ ) dont les plus énergétiques sont caractérisés respectivement par une énergie de 364 keV (intensité 81,3 %) et de 606 keV (intensité 89,9 %). L'iode 131 décroît en xénon  $^{131}\text{Xe}$  par émission  $\beta$  et  $\gamma$ . Très utilisé à petites doses, notamment pour des applications médicales, c'est l'un des produits de fission les plus redoutés lorsqu'il est relâché par accident dans l'environnement. L'accident grave d'un réacteur à eau sous pression se caractérise par un échauffement excessif et la dégradation consécutive des crayons combustibles constituant le cœur du réacteur. Cette dégradation conduit en particulier à l'émission dans les circuits du réacteur, puis dans l'enceinte de confinement, des produits de fission présents dans le combustible nucléaire. Parmi ces produits de fission, l'iode radioactif fait l'objet d'études particulières

en raison de l'impact immédiat qu'il pourrait avoir sur les populations s'il était dispersé hors de l'enceinte de confinement. Cet iode est émis principalement sous forme d'aérosols de CsI dans l'enceinte de confinement. Après sédimentation, ces aérosols vont, en phase aqueuse (résultante de l'aspersion d'eau dans l'enceinte de confinement), produire des iodures qui vont se transformer en iode moléculaire sous l'effet de la radiolyse. L'iode moléculaire va alors transiter de la phase liquide vers la phase gazeuse par transfert de matière. Il peut alors se fixer sur les peintures de l'enceinte de confinement et produire, par la suite, des iodures organiques. L'étude de l'ensemble de ces phénomènes permet d'estimer les espèces et les quantités d'iode présentes dans l'enceinte de confinement. Une partie de l'iode moléculaire peut aussi provenir directement du circuit primaire [1] (figure 1).

Des expériences menées à l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) ont montré que des iodures organiques seraient relargués après interaction entre l'iode moléculaire et les peintures. Moins de 1 % de l'iode total serait relargué sous forme d'iodures organiques par les peintures. Dans l'enceinte de confinement d'un REP, la peinture est le principal matériau organique avec le

**DABCO** : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane  
**REP** : réacteur à eau sous pression  
**TMEDA** : tétraméthyléthylènediamine

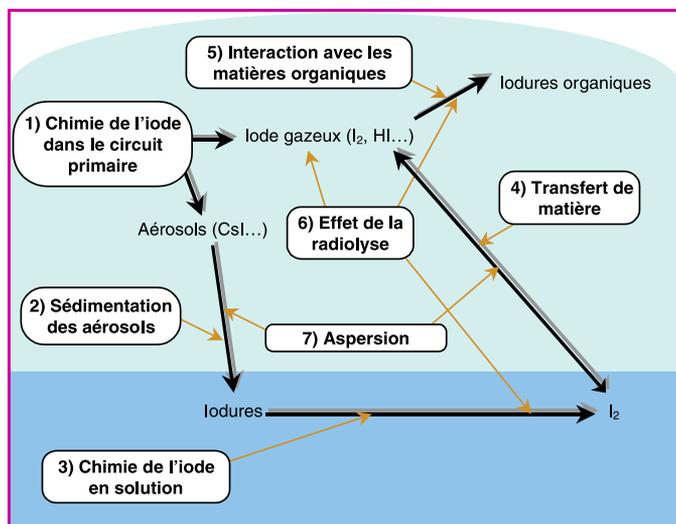


Figure 1 - Comportement de l'iode dans l'enceinte de confinement.

revêtement des câbles électriques (mais la surface d'échange la plus importante est celle de la peinture avec une surface totale de 10 000 m<sup>2</sup>, celle des câbles étant majorée à 5 000 m<sup>2</sup> en supposant une section de 5 cm pour une longueur maximale de 100 km). D'autres sources de carbone sont susceptibles de produire des iodures d'alkyle en interagissant avec l'iode dans un réacteur ; il s'agit principalement des graisses, des résines et du carbure de bore B<sub>4</sub>C, ce dernier étant uniquement présent dans les barres de contrôle des REP 1 300 MWe.

D'un point de vue macroscopique, l'interaction de l'iode avec les peintures a été relativement bien étudiée. Cette étude visait à combler l'absence d'explication des mécanismes précis d'interaction entre l'iode et la peinture. Il a donc fallu répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la nature chimique de la peinture majoritairement utilisée dans les REP français ?
- Quelles sont les fonctions chimiques impliquées dans la fixation de l'iode ?
- Quelle est la stabilité et le devenir de telle espèce intermédiaire ?
- Comment se forment les organo-iodés ?

### Piégeage d'iode 131

Il ressort de la littérature que l'interaction iode-peinture serait d'abord d'ordre chimique ; en effet, les pigments et les alcools (co-solvants) sont susceptibles de réagir avec l'iode moléculaire I<sub>2</sub>. Ensuite, le polymère subirait des réactions physico-chimiques (organiques et radicalaires) avec ce même I<sub>2</sub>. En cas d'accident grave, la peinture n'est pas l'unique source d'iodures organiques dans l'enceinte de confinement d'un REP ; par exemple, d'autres polymères du matériel d'isolation (câbles...) et de fermeture de l'enceinte de confinement du réacteur sont aussi source de composés organiques : le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle, le néoprène, l'hypalon (polyéthylènechlorosulfoné). Concernant les études internationales sur l'interaction iode-peinture, il ressort des études franco-américaines que la peinture époxy a la constante de vitesse de dépôt d'iode la plus élevée et un taux de relargage d'iodure de méthyle moins élevé, sinon égal, aux peintures vinyliques et autres peintures acryliques ou phénoliques [2]. L'iode moléculaire a une

concentration plus importante en phase aqueuse lorsque la solution est de pH acide, alors que le taux d'iodures organiques varie peu en fonction du pH mais plutôt en fonction du débit de dose de l'irradiation gamma : il augmente avec celui-ci [3]. Les études de transfert de matière iode/peinture ont permis d'évaluer la capacité d'une peinture époxy à fixer et à retenir l'iode. Les résultats montrent que celle-ci augmente avec la température et la teneur en vapeur d'eau du gaz transportant l'iode. Ainsi, sous rayonnement, 80 % de l'iode total seraient adsorbés par les peintures de type époxy avec seulement moins de 0,3 % de composés iodés relargués, indiquant un piégeage pratiquement irréversible de l'iode [4].

Ce travail bibliographique a mis en évidence l'intérêt de réaliser des expériences qui permettent de déterminer les sites sur lesquels l'iode peut réagir, puis de déterminer les iodures organiques désorbés par la peinture ; ceci pour différents groupes fonctionnels organiques présents dans les divers types de peinture utilisés dans les REP. Les expériences analytiques ont eu aussi pour objet de déterminer la dépendance de la réaction de l'iode vis-à-vis de ces matériaux organiques en fonction des paramètres principaux (type de rayonnement, débit de dose, température, pH, composition de la phase gazeuse...).

### Relargage d'iodures organiques

D'après l'étude bibliographique, du méthane peut être formé lors de l'hydrolyse par la vapeur d'eau du B<sub>4</sub>C des barres de contrôle présentes dans les REP 1 300 MWe [5-6]. D'autres sources de carbone sont également présentes, comme le polyéthylène des gaines de câbles électriques, les graisses et résines du réacteur... Des études américaines ont montré que l'iode réagissant avec CH<sub>4</sub> en phase gazeuse produit des composés organiques iodés comme l'iodure de méthyle (80 %), l'iodure d'éthyle (4 %) et d'autres iodures d'alkyle (15 % CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, 8 % HI...) [7]. Néanmoins, compte tenu des faibles quantités en présence et de leur dilution dans l'enceinte de confinement, ces résultats paraissent difficilement extrapolables au problème qui nous intéresse.

Les réactions entre le méthane et l'iode s'effectuent différemment en phase liquide selon la littérature américaine. L'iodure de méthyle formé est rapidement décomposé en méthanol et acide iodhydrique, les réactions s'effectuant en présence et en l'absence de rayonnement [8]. L'acide iodhydrique peut réagir avec les métaux des barres de contrôle et majoritairement l'argent (cas des barres des REP 900 MWe constituées d'un alliage Ag-In-Cd), pour conduire à la formation d'iodures d'argent. En phase gazeuse et sous rayonnement, l'iodure de méthyle peut se fragmenter en radical méthyle qui peut réagir avec l'iode pour reformer de l'iodure de méthyle ou s'oxyder avec l'oxygène de l'air pour former du formol.

### Réactions des modèles de fonction chimique du polymère de peinture avec l'iode stable

Les travaux menés dans le cadre de ma thèse ont consisté à compléter l'étude des différents mécanismes de fixation de l'iode (ou de ses composés) sur le polymère organique constituant la peinture, mécanismes qui conditionnent la formation des iodures organiques [9].

L'étude du phénomène d'un point de vue macroscopique a mis en avant l'obligation de décrire les mécanismes

réactionnels qui peuvent régir la formation des iodures organiques :

- la détermination de la structure chimique du polymère organique de la peinture ;
- la synthèse de modèles qui peuvent simuler les différents sites chimiques du polymère et qui sont facilement analysables par les techniques spectroscopiques de la chimie organique ;
- l'étude de la réactivité de l'iode moléculaire avec les modèles choisis.

Ce travail a été ensuite orienté vers la réactivité des différents modèles préparés avec l'iode dans différentes conditions opératoires.

Afin de se placer dans des conditions les plus proches des conditions accidentelles, des expériences ont été réalisées à 130 °C en présence d'un rayonnement gamma. Pour pouvoir discerner l'effet de chacun des paramètres, ces expériences ont été effectuées à température ambiante et à 130 °C :

- sous rayonnement gamma (0,7 kGy/h),
- sous rayonnement ultraviolet ( $\lambda = 275$  nm),
- sans rayonnement.

Pour simuler les différentes atmosphères de l'enceinte de confinement, des réactions ont également été réalisées en présence et en l'absence d'eau.

## Amines

D'après les résultats expérimentaux, les amines primaires, secondaires ou tertiaires complexent très fortement l'iode. Parmi les réactions observées, on trouve des réactions de cyclisation et de complexation avec l'iode sur le tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) (figure 2) et le tétraméthyl propane diamine (figure 3) car une cyclisation s'effectue sur ces modèles à partir de l'oxydation d'un groupement méthyle.

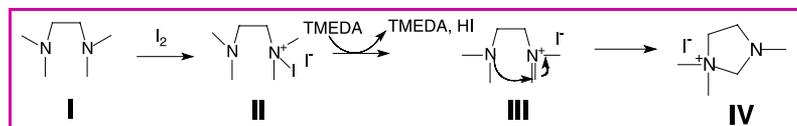


Figure 2 - Réaction de cyclisation du TMEDA en 4 étapes.

La première étape de la cyclisation est certainement la complexation de l'amine I par l'iode pour former soit un iodure d'iodo-ammonium, soit un complexe de transfert de charge. Ce complexe est certainement en équilibre avec le sel d'immonium suite à une réaction d'élimination de HI.

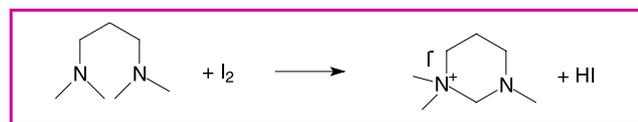


Figure 3 - Réaction de cyclisation du tétraméthylpropane diamine.

D'après l'intensité des pics RMN du proton, nous avons pu déterminer les pourcentages de produits formés. Leurs rendements sont mentionnés dans le tableau 1.

Pour former cet hétérocycle, il est nécessaire d'éliminer une molécule d'acide iodhydrique qui est piégée par un deuxième équivalent de TMEDA. Cette hypothèse a été confirmée par réaction de l'iodure de méthyle sur la N,N-diméthylpyrrolidine.

Tableau 1 - Rendements des composés formés à partir de 0,25 équivalent (eq) puis 0,5 eq d'iode avec 1 eq de TMEDA.

Composés	0,25 eq I <sub>2</sub>	0,5 eq I <sub>2</sub>
	33 %	67 %
	60 %	40 %

De plus, en présence de base et en milieu aqueux, l'iodo-ammonium est remplacé par l'hydroxy ammonium, l'iode formant du KI. Ainsi, après extraction dans l'éther, le résultat du TMEDA est confirmé à température ambiante avec 1 équivalent (1 eq) de KI<sub>3</sub> (1 eq KI + 1 eq I<sub>2</sub>) dans l'eau, en présence de 1 eq de KOH ou NaOH. L'anion hydroxy peut se complexer avec l'ammonium à la place de l'iodure qui est hydrolysé avec la potasse dans l'eau en KOI et KI, donnant le produit montré figure 4.

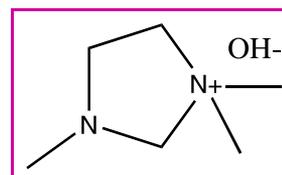


Figure 4 - Le complexe hydroxylammonium remplace l'iodo-ammonium en solution basique.

Ce type de cyclisation sur des diamines tertiaires n'a jamais été décrit dans la littérature. Ce résultat préliminaire devrait faire l'objet d'un travail plus approfondi afin de vérifier l'étendue et les limites de la réaction. Quelques réactions supplémentaires sur une autre diamine tertiaire, la tétraméthylpropanediamine, ont été effectuées.

La tétraméthylpropanediamine permet de confirmer les résultats enregistrés avec le TMEDA et de vérifier si le mécanisme de formation de cycle est extrapolable à d'autres composés. D'après la RMN du <sup>1</sup>H, les spectres sont élargis en raison des deux conformations possibles du produit cyclisé dans l'espace (figure 5).

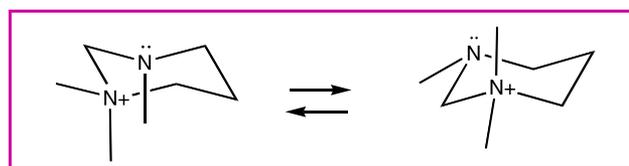


Figure 5 - Conformations spatiales du produit cyclisé formé lors de la réaction entre la tétraméthylpropanediamine et l'iode dans le chloroforme et le chlorure de méthylène.

*Remarque :* une expérience entre 1 eq de complexe DABCO-iode et 1 eq de TMEDA à température ambiante dans du dichlorométhane a permis de montrer que le DABCO perdait son iode au détriment du TMEDA qui se cyclise instantanément (formant un iodo-ammonium). Le

DABCO pur devient soluble dans le  $\text{CDCl}_3$  ; il a été analysé par RMN du  $^1\text{H}$ . Cette réaction démontre que le complexe DABCO-iodure peut devenir un donneur d'iode.

### Amino-alcools

Toujours dans l'optique de mimer une partie du polymère de la peinture, la N,N-diéthylpropanolamine a été utilisée. Le but était de savoir si les réactions d'oxydation pouvaient avoir lieu et donner des produits de cyclisation. A l'aide de la RMN du  $^1\text{H}$ , la complexation de la fonction amine est observée (figure 6).

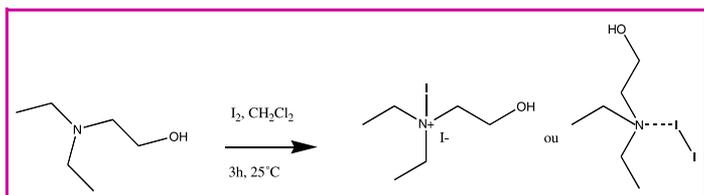


Figure 6 - Réaction de l'iode avec la N,N-diéthylpropanolamine.

Cette réaction est effectuée pour vérifier si l'aminoalcool est cyclisé comme le TMEDA (figure 7). D'après les résultats, la structure de l'iodo-ammonium est celle décrite figure 8.

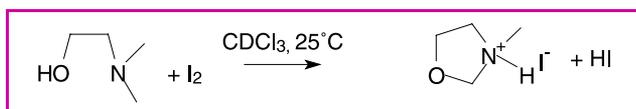


Figure 7 - Cyclisation théorique de l'amino-alcool.

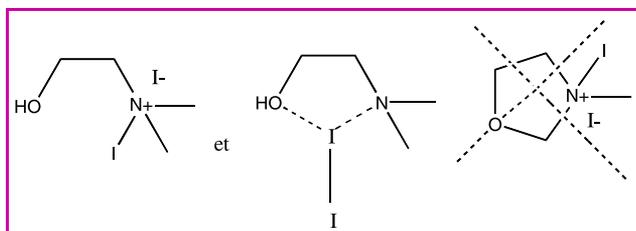


Figure 8 - Iodation de la N,N-diéthylpropanolamine.

### Microscopie électronique à balayage

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau électronique incident. Le faisceau d'électrons focalisé sur l'objet à observer entraîne l'émission par celui-ci d'électrons (rétrodiffusés, secondaires et Auger) et de photons (rayons X, UV, visible), signaux qui sont ensuite transformés en une image de l'objet.

L'échantillon doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. S'il est isolant, il faut auparavant le métalliser, c'est-à-dire le recouvrir d'une fine couche de carbone ou d'or. La métallisation de la peinture s'effectue par un dépôt de carbone sous vide sous forme de plasma. Ce dépôt se retire facilement avec de l'acétone. Si un élément est présent à moins de 3 % sur la surface de la

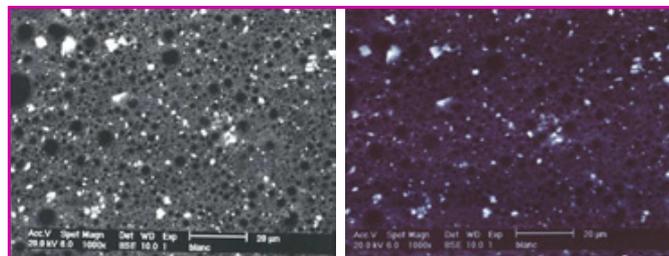


Figure 9 - D'après les observations du blanc (peinture seule), il s'agit d'une peinture hétérogène poreuse, ayant de nombreux grains blancs, de pigments minéraux.

peinture, il ne peut être décelé par la microscopie électronique à balayage (figure 9).

L'analyse des électrons secondaires consiste à contraster le relief avec une haute résolution (3-5 nm) ; tandis que la rétrodiffusion (6-10 nm) permet de visualiser les parties blanches qui représentent des masses lourdes présentes en surface.

Les observations par analyse des rayons X des échantillons aériens subissant des réactions thermiques (figure 10) et irradiés (figure 11) ne décelent pas d'iode en surface mais des pigments minéraux, parmi lesquels des grains de silicate et des cristaux de  $\text{CaCO}_3$ .

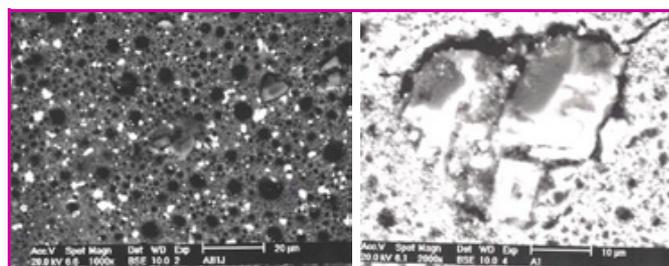


Figure 10 - Deuxième échantillon de peinture « Aérien blanc 1 jour » à  $90^\circ\text{C}$  pendant 24 heures dans une solution de KI ( $10^{-4}\text{ M}$  - 50 % d'iode adsorbé). A droite : un grain de silicium par grossissement 2 000.

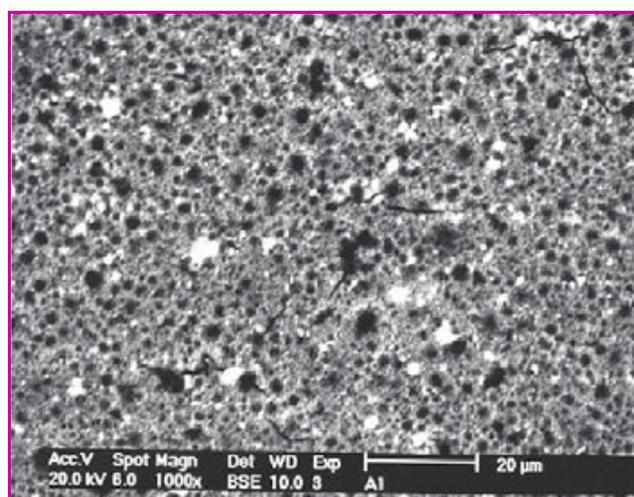


Figure 11 - Concernant le troisième échantillon « Aérien 1 jour » (peinture immergée -  $10^{-4}\text{ M}$  KI - 73 % d'iode adsorbé), iodé à  $90^\circ\text{C}$  sous rayonnement gamma pendant 24 heures, de larges fissures apparaissent, en notant toujours l'absence d'iode en surface. La peinture poreuse semble plus homogène.

La peinture est d'autant plus homogène qu'elle subit des rayonnements gamma à haute température ; des réactions de cristallisation de  $\text{TiO}_2$  sont ainsi observées (figure 12).



Figure 12 - Réaction de cristallisation du dioxyde de titane.

Les résultats d'analyse montrent que l'iode pénétrerait dans les pores de cette peinture pour être piégé en condition d'accident par les fonctions chimiques du polymère organique qui se trouve à l'intérieur de la peinture, ces fonctions étant accessibles par la surface interne des pores. La surface apparente de la peinture serait constituée de pigments comme cela a pu être vérifié par microscopie électronique. Cependant, l'analyse SIMS (« secondary ion mass spectrometry » : ionisation en surface) semble indispensable pour analyser les échantillons en profondeur.

## Modélisation moléculaire

Seule la modélisation moléculaire a permis de différencier, sur le plan énergétique, les réactions en milieu aqueux de la fonction amine avec l'iode, des réactions en milieu anhydre. Le résultat du calcul *ab initio* de l'iode moléculaire et de la triméthylamine est visible sur la photographie de la figure 13. Les résultats montrent que l'interaction entre l'iode et la triméthylamine est exothermique de 19 kcal/mole.

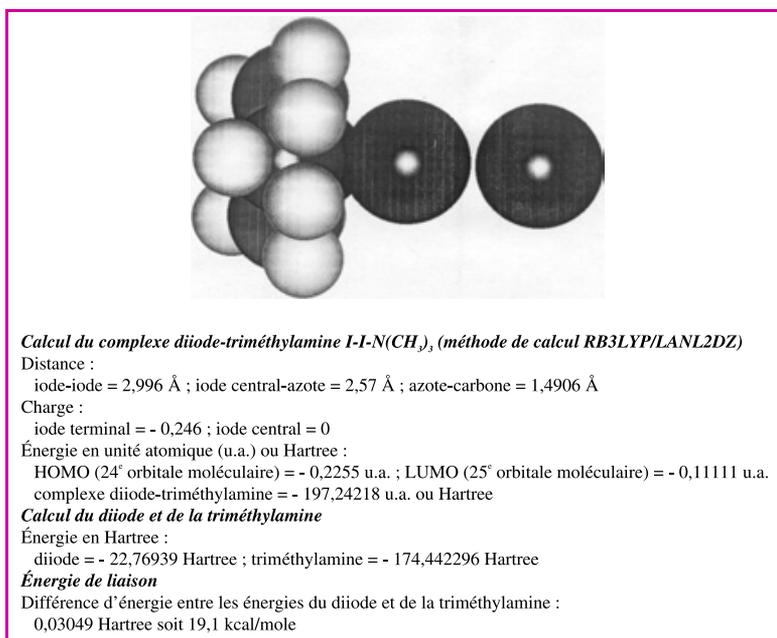


Figure 13 - Conformation dans l'espace de l'iode moléculaire avec la triméthylamine.

## Conclusion

A ce stade, le peu de réactivité liée à la présence de rayonnement peut être évoquée. Ainsi, dans la plupart des expériences, il semble que le facteur température soit déterminant par rapport au rayonnement gamma. Bien que ce rayonnement soit très fort, il semble avoir peu d'incidence sur l'énergie de liaison de la plupart des composés organiques pour entraîner des ruptures de liaisons et des

recombinaisons. Néanmoins, la formation de radicaux à partir de la matrice du polymère de la peinture, induite par le rayonnement avec des rendements chimiques de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  %, n'est pas à exclure. Ces radicaux peuvent se combiner avec l'iode ou les complexes amine-iode pour conduire à des traces d'iodures d'alkyle évoquées dans les travaux antérieurs.

L'iode est un bon oxydant car il réagit avec les amines et les alcools primaires pour produire soit de l'acide iodhydrique, soit des ions iodures qui peuvent être réoxydés en iode par l'oxygène, l'ozone et l'eau oxygénée provenant de la radiolyse. Les réactions de piégeage de l'iode sur le polymère de la peinture semblent être des réactions de transfert de charge. L'étude expérimentale confirme l'étude bibliographique. Il s'avère que lors de ces études, un phénomène de cyclisation et de piégeage encore plus performant a été mis au point à partir de modèles d'amines. Bien que toutes les fonctions amines piègent l'iode, les complexes peuvent néanmoins évoluer vers des produits de cyclisation (cas de la TMEDA). Le faible relargage de l'iode par les peintures peut s'expliquer également par la présence des fonctions amines qui sont d'excellents pièges à acide iodhydrique mais aussi d'iodures d'alkyle.

Cependant, l'expérience entre la TMEDA et le complexe DABCO-iode a permis de constater qu'il pouvait y avoir échange d'iode entre l'iodo-ammonium et une amine libre. Concernant la stabilité des complexes de transfert de charge, il peut être envisagé un équilibre entre le produit iodé et le produit non iodé. La modélisation moléculaire a permis de confirmer les résultats expérimentaux et bibliographiques :

- l'affinité de la peinture pour l'iode est plus importante en milieu humide ;
- il n'y a quasiment pas de désorption d'iode par la peinture dans l'eau.

Il serait aussi intéressant, d'une part d'étudier les phénomènes de dégradation de la peinture sous rayonnement bêta (rayonnement émis dans l'enceinte de confinement du réacteur en cas d'accident) et à des températures supérieures à 130 °C, d'autre part de vérifier par chromatographie en phase gazeuse si des iodures organiques peuvent provenir directement des modèles en conditions accidentelles afin de confirmer si ces iodures organiques proviennent des solvants ou du polymère de la peinture. Les réactions de cyclisation des amines devront sans doute être appliquées à d'autres molécules afin de confirmer ces résultats inattendus.

## Perspectives

L'enjeu de l'ensemble des études sur le comportement de l'iode en situation accidentelle est d'estimer de la façon la plus réaliste possible les rejets d'iode radioactif dans l'environnement en cas d'accident grave. Pour les REP de 900 MWe, le rejet d'iode est déterminé par la quantité d'iode relâchée sous forme gazeuse dans l'enceinte de confinement et par le facteur de conversion en iode organique de l'iode adsorbé sur les peintures. La modélisation du comportement de l'iode en phase aqueuse dans le puisard de l'enceinte de confinement (large cavité située en partie basse de l'enceinte et collectant les eaux de ruissellement) conduit en effet à la conclusion qu'il n'y a pas de ré-émission significative d'iode à partir du puisard pour un REP de 900 MWe, ce qui n'est pas le cas

pour les REP de 1 300 et 1 450 MWe. En effet pour ces tranches, la quantité moins importante d'argent dans le puisard n'entraîne pas le piégeage rapide et irréversible de l'iode dissous.

Concernant la forme chimique de l'iode relâchée dans l'enceinte de confinement, le programme CHIP (« chimie de l'iode dans le circuit primaire ») de l'IRSN devrait permettre d'apporter les éléments de compréhension nécessaires à l'interprétation et à la transposition au cas d'un réacteur de puissance des résultats des essais du programme Phebus PF. Les approches théoriques fondées sur des modèles à l'équilibre thermodynamique ne permettent pas de conclure sur ce point aujourd'hui, ces modèles étant en contradiction avec les résultats expérimentaux. Le dernier congrès de l'OCDE relatif au comportement de l'iode lors d'un accident grave de REP a souligné l'importance de mieux déterminer la fraction d'iode relâchée dans l'enceinte de confinement sous forme gazeuse [10].

Pour ce qui concerne le facteur de conversion sous rayonnement gamma de l'iode moléculaire en iode organique, le programme EPICUR (« études physico-chimiques de l'iode confiné sous rayonnement ») de l'IRSN devrait permettre d'étendre la base expérimentale et de mieux évaluer les incertitudes associées.

Enfin, il convient de souligner qu'un effort soutenu est nécessaire pour une meilleure compréhension des mécanismes élémentaires et de leur modélisation, afin de pouvoir intégrer dans un système de codes de référence des modèles qualifiés sur l'ensemble des programmes expérimentaux disponibles.

### Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Jean-Luc Parrain et Maurice Santelli, professeur et directeur du Laboratoire de synthèse organique de l'Université de Saint-Jérôme (Aix-Marseille III), qui m'ont encadré durant mon travail de thèse. J'ai également pu profiter des conseils et de l'aide d'Édith Belval-Haltier et Tristan Montanelli, respectivement ingénieur et chef du Laboratoire d'essais analytiques sur le terme source du Département de recherches en sécurité de l'IRSN en 1999. Je remercie Richard Gonzalez, chef du Service d'études et de

modélisation de l'incendie, du corium et du confinement IRSN/DPAM/SEMIC/Dir Cadarache, qui m'a autorisé à diffuser cet article. Les analyses des échantillons de peinture par microscopie électronique avaient été réalisées par Fabienne Audubert et Pascal Taraud (CEA de Cadarache) ; je leur adresse mes chaleureux remerciements.

### Références

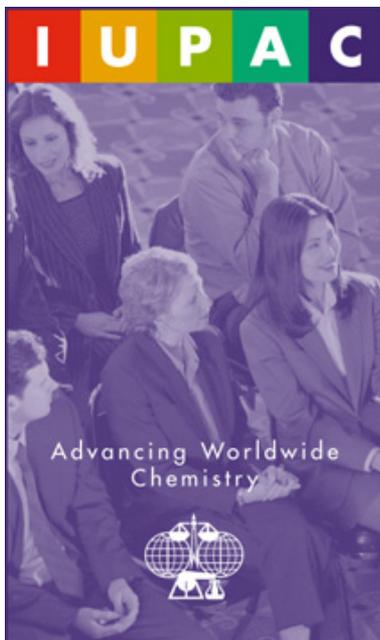
- [1] Libmann J., *Éléments de sûreté nucléaire*, EDP Sciences, Collection IRSN, 1997.
- [2] Rosenberg H., Genco J.M., Morrison D.L., Fission product deposition and its enhancement under reactor accident conditions deposition on containment system surfaces, *BMI*, 1969, 1865.
- [3] Belval-Haltier E., *Study of molecular iodine-epoxy paint mass transfer*, 4<sup>th</sup> CSNI Workshop on the chemistry of iodine in reactor safety, June 10-12, Würenlingen, Suisse, 1995.
- [4] Albiol T., Belval-Haltier E., Hueber C., Experimental study of iodine solutions in the presence of painted surfaces, *Report RCA Source Term ST 95*, 1995, p. 149.
- [5] Beahm E.C., Shockley W.E., Culberson O.L., *Organic iodide formation following nuclear reactor accidents*, NUREG/CR-4327, ORNL/TM-9627, déc. 1985.
- [6] Durant W.S., Milham R.C., Muhlbaier D.R., Peters A.H., *Activity Confinement System of the Savannah River Plant Reactors*, DP-1071, EI Dupont de Nemours & Co, 1966.
- [7] Beahm E.C., Wang Y-M., Wisbey S.J., Shockley W.E., Organic iodide formation during severe accidents in light water nuclear reactor, Oakridge National Laboratory, *Nucl. Safety*, 1987, vol. 78.
- [8] Treindl L., Robertson R.E., Sugamori S.E., Heat capacity of activation for the hydrolysis of methanesulphonyl chloride and benzenesulphonyl chloride in light and heavy water, *Can. J. Chem.*, 1969, 47, p. 3397.
- [9] Aujollet Y., *Étude des interactions chimiques iode-peinture dans un réacteur nucléaire (réacteur à eau pressurisée) en situation d'accident grave*, thèse de l'Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille III, UFR Recherche Scientifique et Technique, 1999.
- [10] Workshop on Iodine Aspects of Severe Accident Management, Summary and Conclusions, *Nuclear Safety*, NEA/CSNI/R(2000)12, Feb. 2000.



**Yvan Aujollet**

a été ingénieur radiochimiste à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) de 2000 à 2003 et est actuellement chargé d'affaire à la Direction Générale de la Sûreté Nucléaire et de la Radioprotection (DGSNR)\*.

\* DGSNR, 6 place du Colonel Bourgoïn, 75572 Paris Cedex 12.  
Tél. : 01 40 19 87 62. Fax : 01 40 19 87 90.  
Courriel : y\_aujollet@yahoo.fr



### IUPAC Prize for Young Chemists

*Supporting the future of chemistry*

The encouragement of young research scientists is critical to the future of chemistry. With a prize of USD 1000 and paid travel to the next IUPAC Congress, the IUPAC Prize for Young Chemists encourages young chemical scientists at the beginning of their careers. The prize is based on graduate work and is given for the most outstanding Ph.D. thesis in the general area of the chemical sciences, as described in a 1000-word essay.

**Call for Nominations:** Deadline is 1 February 2005.

For more information, visit [www.IUPAC.org/news/prize.html](http://www.IUPAC.org/news/prize.html) or contact the Secretariat by e-mail at [secretariat@iupac.org](mailto:secretariat@iupac.org) or by fax at +1 919 485 8706.