



**HAL**  
open science

# Etude du couplage ablation laser - ICP-MS pour la détection des activités nucléaires; application à l'analyse de microparticules d'uranium

Anne-Laure Ronzani

► **To cite this version:**

Anne-Laure Ronzani. Etude du couplage ablation laser - ICP-MS pour la détection des activités nucléaires; application à l'analyse de microparticules d'uranium. Radiochimie. Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2019. Français. NNT : 2019ENCM0001 . tel-03623455

**HAL Id: tel-03623455**

**<https://theses.hal.science/tel-03623455>**

Submitted on 29 Mar 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur

**Délivré par l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie  
de Montpellier**

Préparée au sein du CEA/DAM – Ile de France  
Et de l'école doctorale 459 : Sciences Chimiques Balard

Spécialité : Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

Présentée par Anne-Laure RONZANI

**Etude du couplage ablation laser –  
ICP-MS pour la détection des activités  
nucléaires ; application à l'analyse de  
microparticules d'uranium**

Soutenue le 1<sup>er</sup> février 2019 devant le jury composé de

M. Thierry LOISEAU, Directeur de recherche CNRS, UCSS, Lille	Rapporteur
M. Christophe PECHEYRAN, Ingénieur de recherche CNRS, HDR, IPREM, Pau	Rapporteur
M. Frédéric CHARTIER, Directeur de recherche CEA	Examineur
M. Franck POITRASSON, Directeur de recherche CNRS, GET, Toulouse	Président du jury
Mme Amélie HUBERT, Ingénieur-Chercheur, CEA	Encadrante
M. Fabien POINTURIER, Ingénieur-Chercheur, HDR, CEA	Co-encadrant
M. Jean AUPIAIS, Directeur de recherche, CEA	Co-directeur de thèse
M. Nicolas DACHEUX, Professeur, Université de Montpellier	Directeur de thèse





## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Jean Aupiais et Nicolas Dacheux qui m'ont permis d'effectuer cette thèse. Jean, merci pour tous tes précieux conseils et discussions, ainsi que de m'avoir fait découvrir les différents aspects du monde de la radiochimie. Nicolas merci de m'avoir ouvert les portes de ton laboratoire pour découvrir les secrets de la fabrication de particules d'uranium et fourni la matière première nécessaires à mes expérimentations.

Je remercie Amélie Hubert et Fabien Pointurier pour leur encadrement et support tout au long de cette thèse. Amélie merci de m'avoir accompagné dans l'expertise de l'usage l'ICP-MS Neptune Plus, ainsi que pour tes conseils analytiques. Fabien, merci pour tes remarques sur la relecture de ce mémoire, ainsi que pour ton expertise et les discussions au sujet de mes résultats.

Je remercie Messieurs les rapporteurs, Thierry Loiseau et Christophe Pécheyran, ainsi que Messieurs les examinateurs, Frédéric Chartier et Franck Poitrasson, président du jury, d'avoir accepté de juger ce travail, ainsi que pour leurs corrections et conseils qui ont permis l'amélioration de ce manuscrit.

Je souhaite aussi remercier Olivier Mari pour sa disponibilité et son aide lors de mes expériences et pour le repérage des particules, ainsi que Anne-Claire Humbert et Anne-Laure Fauré pour m'avoir aidé sur la compréhension du fonctionnement des instruments. Merci à Dominique Vailhen pour son aide lors de la création et la compréhension du plan d'expérience qui m'a permis de comprendre le fonctionnement du couplage. Je remercie aussi Nicolas Clavier pour son aide lors de la fabrication des particules d'uranium. Enfin, je souhaite remercier Olga Borovinskaya, Martin Rittner et Martin Tanner de la société Tofwerk pour m'avoir accueillie à Thun dans leurs locaux afin de tester leur instrument.

Je remercie aussi Christophe Moulin, chef du service RCE et Bruno Bernard-Michel, chef du LEXAN, de m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans leurs laboratoires. Je souhaite aussi remercier toutes les autres personnes du laboratoire pour leur accueil, leur bonne humeur et leurs conseils. Merci Elen Letourneur, Eveline Roche, Gilles Le Coq, Aurélie Ritt, Nicolas Baglan, Florence Avare-Barbeau, Annie Conan-Labé, ... Merci aussi aux autres jeunes du laboratoire, Gaëlle, Martine, Hugo, JC, Laurène, Faustine, Solène, ... Nous continuerons à nous voir même si je pars à l'autre bout de la France !

Pour finir, merci à mes parents et ma petite sœur qui ont eu le courage de relire ce manuscrit et d'être venu voir ma soutenance en emmenant mamie avec vous. Merci aussi à L&P des CLAP pour votre soutien et présence lors de cette journée et à C&A pour vos encouragements. Merci Sophie et Louise d'être venues. Merci aussi à mes amis présents ou non lors de ma soutenance et d'être toujours près de moi après toutes ces années passées ensemble ! Enfin, merci JB pour m'avoir supportée et soutenue bien au-delà de ce mémoire.

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : L'ANALYSE PARTICULAIRE ET LES TECHNIQUES ASSOCIEES.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2. Contexte .....</b>	<b>9</b>
I.2.1. Généralités concernant l'uranium .....	9
I.2.2. Surveillance de l'environnement et les garanties nucléaires .....	10
I.2.3. Les analyses particulières.....	12
<b>I.3. Différentes techniques d'analyses particulières .....</b>	<b>13</b>
I.3.1. Analyse particulaire par FT-TIMS.....	13
I.3.2. Analyse particulaire par SIMS.....	17
<b>I.4. Analyse de particules d'uranium par ablation Laser – ICP-MS (LA-ICP-MS) .....</b>	<b>22</b>
I.4.1. Présentation du couplage .....	22
I.4.2. Intérêts du couplage LA-ICP-MS par rapport aux techniques FT-TIMS et SIMS .....	23
I.4.3. Analyses isotopiques de particules d'uranium par LA-ICP-MS .....	24
I.4.4. Principales limitations du couplage pour l'analyse de microparticules d'uranium .....	32
<b>I.5. Instrumentation.....</b>	<b>32</b>
I.5.1. Différentes manières de réaliser le couplage ablation laser – ICP-MS .....	33
I.5.2. Système d'ablation laser.....	37
I.5.3. Les systèmes ICP-MS.....	37
<b>I.6. Bilan du chapitre.....</b>	<b>43</b>
<b>I.7. Références .....</b>	<b>45</b>
<b>CHAPITRE 2 : OPTIMISATION DES PERFORMANCES DU COUPLAGE ABLATION LASER – ICP-MS ET CALCUL DES RAPPORTS ISOTOPIQUES.....</b>	<b>55</b>
<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>57</b>
<b>II.2. Comparaison des performances du couplage LA-ICP-MS avec un plasma sec et avec un plasma humidifié .....</b>	<b>58</b>
<b>II.3. Etude du phénomène d'effet mémoire .....</b>	<b>64</b>

<b>II.4.</b>	<b>Etude de la méthode de dépôt et des matériaux supports pour le dépôt des particules .....</b>	<b>72</b>
II.4.1.	Prélèvement et méthodes de dépôt.....	72
II.4.2.	Avantages et inconvénients des différentes méthodes de localisation des particules.....	73
II.4.3.	Etude des blancs.....	75
<b>II.5.</b>	<b>Optimisation des paramètres du couplage par l'application d'un plan d'expériences .....</b>	<b>77</b>
<b>II.6.</b>	<b>Comparaison des calculs des rapports isotopiques .....</b>	<b>88</b>
II.6.1.	Signaux produits par le couplage LA-ICP-MS.....	88
II.6.2.	Calcul du bruit de fond et détermination du signal de la particule .....	89
II.6.3.	Etude du temps mort et du décalage temporel .....	90
II.6.4.	Calcul des rapports isotopiques .....	96
II.6.5.	Corrections des autres biais .....	102
II.6.6.	Résumé du protocole expérimental .....	106
<b>II.7.</b>	<b>Bilan du chapitre.....</b>	<b>108</b>
<b>II.8.</b>	<b>Références .....</b>	<b>110</b>

## **CHAPITRE 3 : EVALUATION DES PERFORMANCES DU COUPLAGE LA-ICP-MS/MULTI-COLLECTION POUR LES ANALYSES PARTICULAIRES ..... 115**

<b>III.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>117</b>
<b>III.2.</b>	<b>Préparation des échantillons et calculs des rapports isotopiques .....</b>	<b>119</b>
III.2.1.	Echantillons et préparations pour l'analyse LA-ICP-MS/MC .....	119
III.2.2.	Paramètres de configuration du couplage LA-ICP-MS/MC .....	120
III.2.3.	Caractérisation des particules ICSM .....	121
III.2.4.	Calcul des rapports isotopiques .....	125
III.2.5.	Traitement des rapports isotopiques anormaux .....	125
<b>III.3.</b>	<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>131</b>
III.3.1.	Résultats d'analyse particulaire par LA-ICP-MS/MC .....	131
III.3.2.	Comparaison des résultats obtenus pour les particules NBS U050 et ICSM .....	139
III.3.3.	Détermination du rendement de mesure.....	142
III.3.4.	Détermination des limites de détection .....	146
III.3.5.	Corrélation entre les signaux intégrés mesurés LA-ICP-MS et les diamètres mesurés par MEB .....	147
<b>III.4.</b>	<b>Quelques pistes d'améliorations.....</b>	<b>150</b>
III.4.1.	Amélioration de la détermination des valeurs anormales.....	150

III.4.2.	Cas d'un mélange de particules d'isotopies différentes .....	151
III.4.3.	Amélioration du repérage des particules ICSM par MEB avec fixation collodion.....	153
<b>III.5.</b>	<b>Bilan du chapitre.....</b>	<b>154</b>
<b>III.6.</b>	<b>Références.....</b>	<b>156</b>

## **CHAPITRE 4 : ANALYSES ISOTOPIQUES DE PARTICULES D'URANIUM PAR LA-ICP-TOF-MS ..... 159**

<b>IV.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>161</b>
<b>IV.2.</b>	<b>Matériels, instrumentations et méthodes.....</b>	<b>162</b>
IV.2.1.	L'instrument ICP-TOF-MS.....	162
IV.2.2.	Le système d'ablation laser .....	165
IV.2.3.	Echantillons analysés .....	166
IV.2.4.	Calcul des rapports isotopiques .....	167
<b>IV.3.</b>	<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>169</b>
IV.3.1.	Soustraction du bruit de fond .....	169
IV.3.2.	Linéarité du détecteur et seuil aux grands taux de comptage .....	170
IV.3.3.	Résultats obtenus pour les rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ des CRM.....	173
IV.3.4.	Résultats pour les rapports isotopiques mineurs des CRM.....	179
IV.3.5.	Résultats obtenus pour l'échantillon comprenant simultanément des particules provenant des matériaux de référence NBS U010 et NBS U500.....	182
IV.3.6.	Discussion .....	183
<b>IV.4.</b>	<b>Bilan du chapitre.....</b>	<b>187</b>
<b>IV.5.</b>	<b>Références.....</b>	<b>189</b>

## **CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA FAISABILITE DE L'ANALYSE DE PARTICULES D'URANIUM A LA SURFACE DE FEUILLES D'ARBRES PAR LA-ICP-MS/MC..... 191**

<b>V.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>193</b>
<b>V.2.</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>194</b>
V.2.1.	Les métaux lourds dans les bioindicateurs végétaux.....	194
V.2.2.	Transfert et accumulation des éléments d'intérêt .....	196
V.2.3.	Méthodes d'analyses.....	197
<b>V.3.</b>	<b>Préparation d'échantillons synthétiques.....</b>	<b>199</b>

<b>V.4.</b>	<b>Méthode d'analyse par LA – ICP-MS .....</b>	<b>202</b>
V.4.1.	Description de la méthode de repérage des particules .....	202
V.4.2.	Protocole d'analyse et méthode de calcul des rapports isotopiques .....	203
<b>V.5.</b>	<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>203</b>
V.5.1.	Bruit de fond en uranium.....	203
V.5.2.	Performances expérimentales .....	204
V.5.3.	Résultats des analyses de particules d'uranium naturel.....	207
V.5.4.	Problématiques de la localisation des particules .....	214
<b>V.6.</b>	<b>Bilan du chapitre.....</b>	<b>216</b>
<b>V.7.</b>	<b>Références.....</b>	<b>218</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>223</b>
	<b>ANNEXES .....</b>	<b>231</b>
	<b>Annexe A : Démonstration de la formule de calcul d'incertitudes pour la méthode d'intégration</b>	
	<b>pondérée. ....</b>	<b>233</b>

## Table des figures

Figure 1.	Schéma simplifié du cycle de l'uranium dans l'industrie nucléaire.....	10
Figure 2.	Photographie du prélèvement d'une particule d'uranium au CEA (A) avec l'aiguille du dispositif de micro-prélèvement et du transfert (B) de la particule sur un filament de rhénium pour l'analyse TIMS. ....	14
Figure 3.	Schéma de principe du couplage LA-ICP-MS. Source Hattendorf et al. [57] .....	23
Figure 4.	Photographie de l'ICP-MS multi-collection Neptune Plus .....	38
Figure 5.	Schéma des couplages en plasmas « sec » (A) et « humidifié » (B). Les schémas ont été établis avec un ICP-MS multi-collection. Cependant, les résultats présentés dans ce chapitre pour la comparaison de l'influence des deux plasmas ont été obtenus avec un ICP-MS simple-collection. ....	58
Figure 6.	Photographie représentant la chambre de mélange servant de connexion entre le système d'ablation laser, le système de désolvatation et l'ICP-MS. ....	59
Figure 7.	Représentation des sensibilités mesurées avec les 50 particules « Bolet » ablatées en plasma « sec » (violet) et les 50 particules « Bolet » ablatées en plasma « humidifié » (bleu).....	61
Figure 8.	Représentation des rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ calculés avec la méthode de régression linéaire pour les 50 particules « Bolet » analysées en plasma « sec » (violet) et les 50 particules « Bolet » analysées en plasma « humidifié » (bleu). La ligne en pointillés rouge représente le rapport isotopique attendu. ....	61
Figure 9.	Représentation des écarts par rapport aux rapports isotopiques moyens de la session d'analyse pour les particules analysées avec le plasma « sec » (violet) ou avec le plasma « humidifié » (bleu). Les rapports isotopiques nettement inférieurs à la valeur moyenne pour le plasma « sec » sont mis en évidence par un cercle rouge. ....	64
Figure 10.	Evolution du signal de l'isotope $^{235}\text{U}$ obtenu lors de l'analyse d'une particule de concentré minier ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 7,25 \times 10^{-3}$ ) avec un temps d'intégration de 8 ms. Des pics d'intensités corrélés à des rapports isotopiques non-naturels ont été observés, les débuts des pics sont indiqués par des flèches de couleurs. Les valeurs indiquées sont les instants de début de mesure de ces pics. ....	65
Figure 11.	Variation des signaux associés à l'isotope $^{235}\text{U}$ en fonction de ceux relevés pour l'isotope $^{238}\text{U}$ , obtenus pour la particule présentée sur la Figure 9. Les points de couleurs correspondent aux mesures qui produisent les pics d'intensité mis en évidence sur la Figure 9. La droite rouge correspond à la régression linéaire associée aux cycles de mesures pour lesquels la composition isotopique attendue est obtenue. ....	66
Figure 12.	Signaux associés aux isotopes $^{234}\text{U}$ (courbe bleue) et $^{235}\text{U}$ (courbe orange) obtenus pour l'ablation d'un disque de carbone collant sans aucun dépôt, réalisé dans les mêmes conditions que pour des particules. ....	76
Figure 13.	Diagramme de Pareto associé au nombre de coups maximal mesuré pour l'isotope $^{234}\text{U}$ (figure A) et diagramme de Pareto associé à la réponse à l'écart du rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesuré par rapport à la valeur vrai (figure B). ....	83
Figure 14.	Evolution des signaux caractéristiques de $^{234}\text{U}$ obtenus pour toutes les expérimentations effectuées à partir des particules du matériau « Bolet ». ....	85

Figure 15.	Diagramme de Pareto obtenu pour la technique de « duel valué » pour le plan d'expérience effectué sur des particules « Bolet », avec les réponses des juges 1, 2 et 3. et la réponse cumulée des trois juges. ....	86
Figure 16.	Exemples de signaux obtenus par ablation laser – ICP-MS ; à gauche : signal relativement régulier avec peu de variations très brèves d'intensité, à droite : signal très instable avec des variations rapides d'intensité.....	89
Figure 17.	Reproduction de la courbe théorique de Claverie et al. [9] représentant les signaux transitoires enregistrés par deux détecteurs différents. Ces signaux présentent un léger décalage entre leurs délais de réponse. Le détecteur utilisé pour l'isotope 1 (points bleus) répond plus rapidement à un signal transitoire que celui utilisé pour la mesure de l'isotope 2 (carrés rouges). Les triangles verts représentent les rapports isotopiques associés. ....	91
Figure 18.	Schéma du circuit électronique d'une cage de Faraday. C, R et I sont respectivement le condensateur, la résistance et l'intensité du courant d'ions. D'après la loi du courant de Kirchhoff : $I = I_1 + I_2$ , où $I_1$ et $I_2$ sont les courants traversant le condensateur et la résistance [30]. ....	92
Figure 19.	Graphe représentant les incertitudes–types relatives obtenues pour les rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (A) et $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (B) dans le cas des particules sub-micrométriques d'uranium naturel calculées avec les méthodes LRS (losanges bleus) et WI (losanges oranges). La ligne en pointillée rouge représente les incertitudes obtenues selon la loi de Poisson. ....	102
Figure 20.	Exemple d'image électronique d'une particule produite à l'ICSM, déposée sur un disque de graphite et fixée par une couche de collodion. Image en contraste de densité obtenue par microscopie électronique à balayage (mode d'électrons rétrodiffusés).....	122
Figure 21.	Distribution des tailles des 77 particules ICSM analysées par LA-ICP-MS. ....	122
Figure 22.	Micrographies MEB de particules ICSM, il convient de préciser que ces particules appartiennent à un autre lot que celles analysées dans le paragraphe III.2.1.b et n'ont pas subi de recuit. Les images A et B montrent des particules déposées avec seulement de l'éthanol sur un disque de graphite. Sur l'image B, la particule est coupée en deux par un faisceau d'ions focalisés (« FIB »). Les images C et D montrent des particules déposées avec du collodion le jour même de l'analyse. La dégradation de la particule D par le collodion est visible grâce au halo de matière entourant la particule. Les images ont été acquises avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés.....	123
Figure 23.	Micrographies MEB de particules ICSM appartenant au lot analysé dans le paragraphe III.3.1.b et ayant subi un recuit : lot de particules avant l'analyse FIB (A) et après une ablation partielle effectuée par le dessus (B,C,D). Mise en évidence de défauts par des flèches rouges. Sur les particules observées, environ 25 % d'entre elles présentaient des défauts. ....	124
Figure 24.	Représentation des résultats obtenus pour une particule « normale » (A et C) et pour une particule pour laquelle un rapport jugé anormal a été mesuré (B et D) (cas n°1). Les graphiques A et B représentent le nombre de coups pour l'isotope $^{234}\text{U}$ en fonction du nombre de coups associés à l'isotope $^{238}\text{U}$ pour chaque cycle de mesure. Les graphiques C et D représentent l'évolution des rapports isotopiques $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en fonction du temps d'acquisition pour chaque particule. La ligne rouge représente la valeur attendue du rapport isotopique ou, si celle-ci n'est pas connue, la valeur moyenne des rapports isotopiques des autres particules de l'échantillon. La ligne bleue représentant le rapport isotopique calculé pour la particule concernée. Les incertitudes représentées correspondent aux écarts-types calculés selon la loi de Poisson (facteur de	

	recouvrement égal à 1) à partir du nombre de coups en $^{234}\text{U}$ et $^{238}\text{U}$ enregistrés pour chaque cycle. ....	127
Figure 25.	Représentation des résultats obtenus pour une particule de NBS U050 présentant quelques cycles anormaux (cas n°2). Le graphique A représente les rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ obtenus pour chaque cycle de mesure en fonction du nombre de coups relevés pour l'isotope $^{238}\text{U}$ . Le graphique B représente l'évolution du signal associé à l'isotope $^{238}\text{U}$ (ligne grise) et des rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (losanges noirs et rouges). Les losanges rouges représentent les rapports isotopiques anormaux. ....	128
Figure 26.	Signaux associés aux isotopes $^{234}\text{U}$ (violet), $^{236}\text{U}$ (rouge) et $^{238}\text{U}$ (bleu) mesurés pour la particule ICSM, objet de la Figure 5 (cas n°1) pour laquelle les rapports isotopiques ont été jugés anormaux. Les signaux ne sont pas corrigés du décalage temporel et du biais de masse. ....	129
Figure 27.	Illustration de la comparaison entre reproductibilité externe et incertitudes-types. Le schéma A représente le cas d'une sous-estimation vraisemblable des incertitudes-types alors que le schéma B correspond à une surestimation probable des incertitudes-types. Le trait rouge en pointillés représente la valeur attendue. ....	133
Figure 28.	Graphique représentant les rapports isotopiques $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesurés pour 30 particules de NBS U050 en fonction des nombres de coups intégrés en $^{236}\text{U}$ . Les incertitudes sont des incertitudes-types. Le losange rouge est la valeur moyenne et l'incertitude associée correspond à l'écart-type de reproductibilité pour les rapports isotopiques mesurés. La ligne rouge en pointillés représente la valeur certifiée. ....	135
Figure 29.	Rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesurés pour 77 particules ICSM en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope $^{235}\text{U}$ . Les incertitudes correspondent à des incertitudes-type tandis que la ligne rouge en pointillés représente la valeur attendue. ....	137
Figure 30.	Rapports isotopiques $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesurés pour 75 particules ICSM en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope $^{234}\text{U}$ . Les incertitudes correspondent à des incertitudes-types tandis que la ligne rouge en pointillés représente la valeur attendue. ....	137
Figure 31.	Distribution des incertitudes-types associées aux rapports isotopiques de 77 particules ICSM pour le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . ....	138
Figure 32.	Représentation des incertitudes-types relatives expérimentales (losanges noirs) et des écarts-types relatifs calculés en appliquant la loi de Poisson (ligne rouge en pointillés) pour le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en fonction des nombres de coups intégrés de $^{235}\text{U}$ pour les particules ICSM. ....	141
Figure 33.	Profil de l'un des cratères effectués sur le verre NIST 614 et ayant servi à l'évaluation de la dimension caractéristique des cratères ablatés par le système d'ablation laser dans les conditions de cette étude. ....	145
Figure 34.	Représentation des signaux intégrés en $^{238}\text{U}$ des 77 particules ICSM (losanges noirs) en fonction des nombres d'atomes en $^{238}\text{U}$ calculés à partir des diamètres mesurés par MEB. La ligne rouge représente le signal intégré théorique calculé à l'aide du rendement de mesure (2,18 %). Les lignes oranges représentent les signaux intégrés théoriques minimal et maximal calculés à l'aide du rendement de mesure minimal (0,95 %) et maximal (3,35 %). ....	148
Figure 35.	Représentation schématique de l'instrument icpTOF. Le trajet des ions est indiqué en rouge. Les ions sont d'abord extraits de l'interface iCAP Qc, puis déviés à 90° afin d'éliminer les éléments neutres du faisceau d'ions [20]. ....	163

- Figure 36. Spectre de masse moyenné ( $228 < m/z < 248$ ) d'une particule d'uranium. La ligne bleue correspond à la ligne de base interpolée entre le bruit de fond des différentes régions représentées par les barres verticales bleues. Les signaux des isotopes de l'uranium sont calculés par intégration du pic après soustraction de la ligne bleue. Les aires intégrées sont représentées en rose. Les pics associés aux ions  $^{234}\text{U}^+$  et  $^{236}\text{U}^+$  sont à peine détectables dans cet exemple.....169
- Figure 37. Rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  obtenus pour tous les cycles de mesures d'une particule de NBS U005 en fonction du nombre correspondant de coups détectés pour l'isotope  $^{235}\text{U}$ . La ligne rouge en pointillés représente le rapport moyen observé pour les cycles présentant les plus faibles nombres de coups. Le seuil (représenté par une flèche rouge) correspond au nombre de coups au-dessus duquel le rapport isotopiques diverge significativement de la valeur moyenne (ici  $\sim 125$  coups de  $^{235}\text{U}$  ce qui correspond dans cet exemple à  $\sim 2,5 \times 10^4$  coups de  $^{238}\text{U}$ ).....171
- Figure 38. Rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  obtenus pour tous les cycles de mesures d'une particule de NBS U500 en fonction des nombres correspondants de coups détectés pour l'isotope  $^{235}\text{U}$ . La ligne rouge en pointillés est le rapport calculé par la méthode WI. Aucun écart significatif par rapport au rapport isotopique calculé n'est visible pour ceux correspondant aux nombres de coups de  $^{235}\text{U}$  les plus élevés (les deux signaux  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  sont théoriquement saturés, quelques centaines de coups).....172
- Figure 39. Rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés pour les particules des matériaux de références (NBS U005 : cercles verts, Bolet : cercles violets, et NBS U010 : cercles oranges) en fonction du nombre de coups de  $^{235}\text{U}$  considéré pour le calcul des rapports isotopiques. Les lignes rouges en pointillés correspondent aux rapports isotopiques de référence. Tous les résultats sont corrigés du biais de masse.....175
- Figure 40. Variation de l'incertitude interne relative associée au rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction du nombre de coups intégrés pour l'isotope  $^{235}\text{U}$  obtenus pour l'ensemble des particules provenant de tous les matériaux étudiés. Valeurs calculées par la méthode WI (cercles blancs) et selon la loi de Poisson (ligne rouge en pointillés). L'encart constitue le prolongement du graphique principal pour les particules de NBS U500, pour lesquelles les taux de comptage les plus élevés ont été mesurés.....177
- Figure 41. Variations des rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (graphique du haut) et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  (graphique du bas) mesurés en fonction des nombres de coups intégrés pour les isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ . Les rapports isotopiques pour les particules de U005 (cercles vert), de Bolet (cercles violet), et de U010 (cercles orange) sont reportés sur l'axe vertical de gauche alors que les rapports isotopiques des particules de U500 (cercles turquoise) sont reportés sur l'axe vertical de droite. Les rapports isotopiques et les incertitudes-types ( $k = 1$ ) sont calculés selon la méthode WI. Les lignes en pointillées rouges correspondent aux rapports isotopiques de référence (correspondant, du bas vers le haut, aux rapports des particules de U005, de Bolet, de U010, et de U500). Tous les rapports isotopiques sont corrigés du biais de masse.....180
- Figure 42. Variation du rapport isotopique  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction du rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  obtenue pour l'échantillon contenant un mélange de particules provenant des matériaux NBS U010 et NBS U500. Les résultats expérimentaux (cercles blancs) sont comparés aux valeurs certifiées (carrés rouges). L'encart représente un zoom des résultats obtenus pour les particules de NBS U500. Les rapports isotopiques et les incertitudes-types associées ont été calculés selon la méthode WI après correction du biais de masse. ....183

Figure 43.	Photographie des échantillons utilisés pour effectuer l'analyse des particules d'uranium à la surface des aiguilles : aiguille sur laquelle ont été déposées les particules (gauche) et aiguille servant de blanc (droite).....	200
Figure 44.	Micrographie MEB (mode d'électrons rétrodiffusés) d'une aiguille de sapin (A) et d'un amas de particules obtenu avec la méthode de dépôt dans de l'eau (B).....	201
Figure 45.	Micrographies MEB de particules déposées avec de l'éthanol et du collodion sur une aiguille de sapin : vue d'ensemble de quelques particules dispersées (particules d'uranium correspondant aux points blancs) (A) et zoom sur l'une de ces particules (B). La taille de la particule est d'environ 600 nm. ....	202
Figure 46.	Comparaison de l'évolution des signaux intégrés en $^{234}\text{U}$ des blancs pendant les 10 secondes avant l'ablation d'une particule ICSM déposée sur des végétaux lors de deux journées d'analyses. La première journée est représentée par les symboles bleus et la seconde par les symboles oranges. ....	205
Figure 47.	Comparaison de l'évolution des signaux intégrés totaux en $^{238}\text{U}$ des NIST 614 ablatés avant (losanges) et après (ronds) l'analyse de particules ICSM sur trois journées d'analyses (deux sur des végétaux et une sur disque de graphites). La faible intensité de la première mesure (environ 0,1 V) après analyse des végétaux lors de la première session (ronds bleus) est due à une température de fonctionnement insuffisante du laser qui ne délivre donc pas assez d'énergie pour ablater efficacement le verre. ....	205
Figure 48.	Variation des incertitudes-types combinées relatives associées aux rapports $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope $^{235}\text{U}$ , relevée pour l'ensemble des particules déposées sur l'aiguille de sapin (losanges verts) et sur le disque de graphique (losanges bleus). La ligne rouge en pointillés représente l'écart-type calculé à partir de la loi de Poisson. ....	209
Figure 49.	Variation des incertitudes-types combinées relatives associées aux rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope $^{234}\text{U}$ , relevée pour l'ensemble des particules déposées sur l'aiguille de sapin (losanges verts) et sur le disque de graphique (losanges bleus). La ligne rouge en pointillés représente l'écart-type calculé à partir de la loi de Poisson. ....	210
Figure 50.	Variation du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope $^{235}\text{U}$ , obtenue pour 21 particules ICSM. Les incertitudes correspondent à des incertitudes-types combinées. La ligne rouge en pointillés signale la valeur attendue. ....	211
Figure 51.	Variation du rapport isotopique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope $^{234}\text{U}$ , obtenue pour 18 particules ICSM. Les incertitudes correspondent à des incertitudes-types combinées. La ligne rouge en pointillés signale la valeur attendue. ....	212
Figure 52.	Variation des écarts à la justesse relatifs par rapport aux valeurs attendues pour les rapports $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en fonction des nombres de coups intégrés de $^{235}\text{U}$ obtenues pour les particules déposées sur l'aiguille de sapin (losanges verts) et le disque de graphique (losanges bleus).....	213
Figure 53.	Variation des écarts à la justesse relatifs par rapport aux valeurs attendues pour les rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en fonction des nombres de coups intégrés de $^{234}\text{U}$ obtenues pour les particules déposées sur l'aiguille de sapin (losanges verts) et le disque de graphique (losanges bleus).....	213

## Table des tableaux

Tableau 1.	Compilation des principaux résultats publiés dans le domaine de l'analyse isotopique de particules d'uranium par TIMS. L'écart à la justesse est l'écart relatif par rapport à la valeur certifiée. ....	15
Tableau 2.	Compilation des principaux résultats publiés pour l'analyse isotopique de particules d'uranium par SG-SIMS et LG-SIMS. ....	19
Tableau 3.	Liste (non exhaustive) des principales espèces poly-atomiques pouvant interférer avec les isotopes d'uranium. [36].....	21
Tableau 4.	Résultats obtenus pour l'analyse isotopique de particules d'uranium par couplage LA – ICP-MS. SC : ICP-MS Simple-Collection ; MC : ICP-MS Multi-Collection ; ns : système d'ablation nanoseconde ; fs : système d'ablation femtoseconde. Méthodes de calcul des rapports isotopiques (décrites dans le chapitre II) : Point par point (PbP), intégration pondérée, pente de la régression linéaire (LRS). ....	28
Tableau 5.	Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux utilisés pour la comparaison entre l'utilisation d'un plasma sec et celle d'un plasma humidifié. Le signal moyen obtenu pour l'isotope <sup>238</sup> U et l'écart-type relatif (1 $\sigma$ ) associé ont été .....	60
Tableau 6.	Résumé des résultats obtenus pour l'analyse de particules « Bolet » en plasma « sec » et en plasma « humidifié ». Les résultats obtenus ne sont pas corrigés du biais de masse. ....	62
Tableau 7.	Tableau récapitulatif des mesures d'efficacité de transport mesurées et des conditions expérimentales appliquées. ....	68
Tableau 8.	Comparaison des mesures de contrôle effectuées avant et après nettoyage de la cellule d'ablation laser et de la ligne de transfert des fragments d'ablation vers l'ICP-MS. Les mesures ont été réalisées sur un disque de graphite et sur un disque de polycarbonate sur lesquels des dépôts éthanol/collodion ont été effectués. Les résultats correspondant à la moyenne de 10 mesures et l'incertitude associée est l'écart-type sur les 10 mesures. Les signaux sont intégrés sur l'ensemble des 50 secondes des mesures et ne sont pas corrigés de la ligne de base mesurée pendant 10 secondes avant le début du tir laser. ....	70
Tableau 9.	Récapitulatif de la concentration en uranium et de la masse d'uranium ablatée lors des 50 secondes de mesure des tirs sur des disques « blancs » de graphite et de polycarbonate. ....	71
Tableau 10.	Tableau récapitulatif des avantages, inconvénients et performances des différentes méthodes de repérage utilisables pour l'analyse individuelle de particules. ....	74
Tableau 11.	Comparaison entre les signaux intégrés obtenus pour les blancs effectués sur les disques de carbone collants et ceux mesurés pour des particules de tailles micrométrique et sub-micrométrique. Les particules ont été analysées sur des disques de polycarbonate pour les particules micrométriques et des disques de graphite pour les particules sub-micrométriques. Les incertitudes correspondent aux écart-types sur les mesures effectuées.....	77
Tableau 12.	Tableau récapitulatif des facteurs analysés ainsi que les valeurs utilisées.....	80
Tableau 13.	Tableau récapitulatif des expérimentations effectuées. ....	81
Tableau 14.	Différence entre les valeurs de $\tau$ mesurées pour les amplificateurs $10^{11} \Omega$ lors de deux journées à quelques semaines d'intervalle. Les amplificateurs en rouge sont ceux pour	

	lesquels la différence (exprimée en ms) entre les valeurs de $\tau$ mesurées est la plus faible. Les incertitudes sont calculées par propagation de la combinaison quadratique des incertitudes selon l'équation (7) et avec coefficient de recouvrement de 2. ....94
Tableau 15.	Configurations des détecteurs pour l'analyse de particules d'uranium par LA-ICP-MS/MC. Dans la configuration « U1 », l'isotope $^{235}\text{U}$ est mesuré soit avec IC2 soit avec L5. Dans la configuration « U2 », $^{238}\text{U}$ est mesuré avec L5. ....106
Tableau 16.	Rapports isotopiques certifiés pour les CRM NBS U010, NBS U050 et Ranger-UOC et les rapports isotopiques des particules ICSM attendus. Les incertitudes sont des incertitudes étendues (95%-niveau de confiance). Tous les rapports sont des rapports atomiques. ....120
Tableau 17.	Configuration du système de détection utilisé pour l'analyse de particules par LA-ICP-MS multi-collection. Dans la configuration « U1 », l'isotope $^{235}\text{U}$ est mesuré avec le compteur d'ions IC2 ou avec la cage de Faraday L5. Dans la configuration « U2 », l'isotope $^{238}\text{U}$ est mesuré avec L5. ....121
Tableau 18.	Rapports isotopiques mesurés (après correction des différents biais) pour les particules présentées sur la Figure 23 (cas n°1). Les particules ICSM analysées ne contiennent pas l'isotope $^{236}\text{U}$ car le matériau analysé correspond à de l'uranium naturel. Les incertitudes sont des incertitudes-types combinées. ....128
Tableau 19.	Résumé des résultats obtenus pour l'analyse de 30 particules de NBS U050 par LA-ICP-MS multi-collection. Tous les résultats sont corrigés des biais. ....132
Tableau 20.	Rapports isotopiques obtenus pour les particules ICSM et incertitudes associées. Une comparaison est effectuée avec deux autres études consacrées à l'analyse de particules d'uranium par LA-ICP-MS multi-collection (particules micrométriques [5] et sub-micrométriques [11]). Tous les résultats présentés sont corrigés du biais de masse et de la calibration des détecteurs. ....136
Tableau 21.	Limites de détection des isotopes de l'uranium et comparaison avec les plus petites valeurs citées dans la littérature [12]. Les diamètres équivalents sont calculés pour des particules d'uranium naturel. ....147
Tableau 22.	Rapports isotopiques certifiés pour les échantillons NBS U500, NBS U010 et NBS U005 et rapports isotopiques attendus pour le concentré minier « Bolet ». Les incertitudes reportées correspondent aux incertitudes étendues (niveau de confiance de 95%). .167
Tableau 23.	Valeurs moyennes, maximales et minimales du nombre de coups intégrés mesurés dans le cadre des particules des CRM isotopiques NBS U005, U010, U500 et du matériau de référence CETAMA « Bolet » .....174
Tableau 24.	Comparaison des résultats obtenus pour les rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesurés pour les matériaux de références NBS U005, U010, U500 et CETAMA Bolet, en utilisant les deux méthodes de calculs (WI et LRS). Les biais sont calculés pour les rapports isotopiques corrigés du biais de masse. ....176
Tableau 25.	Comparaison des résultats obtenus pour les rapports isotopiques $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesurés pour les matériaux de références NBS U005, U010, U500 et CETAMA Bolet (calculés avec la méthode WI). Les rapports isotopiques sont corrigés du biais de masse. ....181
Tableau 26.	Blancs moyens (en coups) obtenus pour plusieurs répétitions sur une aiguille de sapin. Les incertitudes sont des écarts-types sur toutes les mesures effectuées. ....204

Tableau 27.	Comparaison des résultats obtenus lors de l'analyse des particules ICSM entre la première et la seconde session d'analyses. Les incertitudes correspondent aux écart-types sur les résultats obtenus.....	206
Tableau 28.	Résultats obtenus dans le cas de particules ICSM déposées sur une aiguille et comparaison avec ceux présentés pour des particules déposées sur un disque de graphite (chapitre III). Dans les deux cas, les particules sont déposées dans un mélange éthanol/collodion. Les rapports isotopiques sont calculés avec la méthode d'intégration pondérée. Tous les résultats sont corrigés du décalage temporel, des biais de masse et des facteurs de gain entre détecteurs. ....	208
Tableau 29.	Comparaison des nombres de coups moyens, minimal et maximal obtenus pour des particules déposées sur une aiguille de sapin ou sur un disque de graphite.....	210

## Table des abréviations

ADC : Convertisseur Analogique-à-Digital rapide

AIEA : Agence Internationale pour l'Énergie Atomique

APM : Automated Particle Measurement

CAIS : Standardisation interne des Analytes Communs

CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives

CETAMA : Commission d'Établissement des Méthodes d'Analyses

CRM : Certified Reference Material

DAC : Digital-to-analogue converter

DAM : Direction des Applications Militaires

EDX : Energy Dispersive X-ray Detector

FMM : Finite mixture model

FT : Trace de fission

ICP-MS : Spectromètre de Masse à Plasma créé par Couplage Inductif

ICP-MS/MC : Spectromètre de Masse à Plasma créé par Couplage Inductif – Multi-collection

ICP-TOF-MS : Spectromètre de Masse à Plasma créé par Couplage Inductif à temps de vol

ICSM : Institut de Chimie Séparative de Marcoule

LA-ICP-MS : Ablation laser couplée à un spectromètre de masse à plasma créé par couplage inductif

LG-SIMS : Large Geometry – Secondary Ion Mass Spectrometer

LRS : Linear Regression Slope

MC : Multi-collection

MEB : Microscope Electronique à Balayage

NBS : National Bureau of Standards

NIST : National Institute of Standards and Technology

NWAL : Network of Analytical Laboratories

PbP : Point by Point

PBPR : Robust Point by Point

RC : Résistance, Condensateur

RF : Radio Fréquence

SC : Simple-Collection

SEM : Multiplicateur d'Electrons Secondaires, Secondary Electrons Multiplier

SG-SIMS : Small Geometry – Secondary Ion Mass Spectrometer

SIMS : Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire

SRF : Spike Rejection Filter

SSNTD : Solid State Nuclear Tracks Detector

TICE : Traité d'interdiction Complète des Essais nucléaire

TIMS : Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation

TNP : Traité de Non-Prolifération

WI : Weight Integration



# Introduction générale

---



Comme les procédés des autres secteurs, ceux de l'industrie nucléaire sont susceptibles d'émettre des particules issues des matériaux utilisés. Ainsi, malgré les précautions considérables généralement prises par les exploitants, un nombre infime de particules issues des procédés physiques et chimiques mis en œuvre dans l'installation et utilisant des matériaux nucléaires peuvent être retrouvées à l'intérieur et éventuellement dans l'environnement immédiat des installations. Ces particules sont extrêmement petites, au plus de quelques micromètres et le plus souvent de quelques dizaines à centaines de nanomètres. La détection et la caractérisation de ces particules de matière nucléaire (en terme de dimension, de microstructure, de compositions élémentaires et isotopiques) sont très utiles pour la surveillance de l'environnement et les garanties de non-prolifération nucléaire. Le laboratoire d'expertise analytique de la Direction des Applications Militaires (DAM) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) sur le site de Bruyères-le-Châtel, au sein duquel s'est déroulée cette thèse, développe et met en œuvre des méthodologies d'analyse de particules micrométriques. Ce laboratoire est également membre du réseau des laboratoires supports de l'AIEA (Agence Internationale de l'Énergie Atomique) pour laquelle l'analyse de la composition isotopique des particules de matière nucléaire constitue l'un des principaux moyens analytiques permettant de vérifier les déclarations des exploitants et éventuellement de détecter une activité non déclarée.

Ainsi, que ce soit pour l'AIEA ou pour les programmes de suivi environnemental des centres du CEA/DAM et de lutte contre la prolifération nucléaire, le laboratoire d'expertise analytique réalise régulièrement des « analyses particulières », dont l'objectif est de déterminer la composition isotopique de particules individuelles d'uranium. Ces analyses sont le plus souvent effectuées à partir de morceaux de cotons appelés « frottis » utilisés pour prélever de la matière particulaire sur des surfaces lisses à l'intérieur et, plus rarement, à l'extérieur des installations [1]. Toutefois, ces analyses représentent toujours un véritable défi analytique en raison du très faible nombre de particules d'uranium présentes au sein des échantillons, de leur très faible masse (de l'ordre du pg pour l'isotope majeur  $^{238}\text{U}$  mais souvent inférieure au fg pour les isotopes mineurs), mais aussi du fait que les particules d'uranium sont mélangées à un nombre beaucoup plus important de poussières environnementales (débris organiques et minéraux, oxydes métalliques, etc.).

Deux méthodologies d'analyse particulaire sont actuellement mises en œuvre par les laboratoires supports du CEA : i) la Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS) et ii) le couplage entre la technique des traces de fission (FT, utilisée pour repérer sélectivement les particules d'uranium) et de la Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS). Cependant, ces techniques, bien que généralement très performantes en termes de reproductibilité et de justesse, présentent également quelques inconvénients et limitations. Ainsi, si la technique SIMS est d'une très grande

sensibilité, les rapports isotopiques de l'uranium mesurés peuvent être biaisés par des interférences polyatomiques, comme par exemple celles comprenant du plomb. De plus, les particules doivent être déposées sur des supports parfaitement conducteurs et plans. Quant à la méthode FT-TIMS, si les mesures isotopiques par TIMS ne sont généralement pas ou peu affectées par les interférences polyatomiques, la technique manque de sensibilité pour la mesure des isotopes mineurs qui est donc plus ardue lorsque les particules sont de tailles sub-micrométriques même si le TIMS ne présente pas autant d'interférences polyatomiques que le SIMS. Il importe donc d'améliorer continuellement les méthodes opérationnelles mais aussi d'en développer de nouvelles, en complément des techniques existantes.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail. L'objectif principal est donc de poursuivre le développement, initié il y a une dizaine d'années au sein du laboratoire, à partir du couplage ablation laser (LA) - ICP-MS (spectromètre de masse à plasma créé par couplage inductif) comme nouvelle technique d'analyse particulaire. Cette technique devra permettre en particulier de déterminer la composition isotopique de particules d'uranium sub-micrométriques, les plus nombreuses dans les échantillons analysés. Afin d'atteindre les performances nécessaires à la mesure de tous les rapports isotopiques de l'uranium avec les mêmes justesses et reproductibilités que les techniques établies, un ICP-MS multi-collection (ICP-MS/MC) a été utilisé.

Ainsi, le manuscrit comporte cinq chapitres. Dans le premier chapitre, le contexte de l'étude ainsi que le principe, les performances et les limitations des méthodes d'analyse particulaire SIMS et FT-TIMS actuellement mises en œuvre sont détaillées. L'intérêt du couplage LA-ICP-MS ainsi que les principaux résultats décrits dans la littérature, pour des analyses de particules d'uranium, sont également présentés et comparés. Enfin, les équipements utilisés au cours de ce travail y sont également décrits.

Le second chapitre traite du développement et de la méthodologie d'analyse de particules d'uranium par couplage LA-ICP-MS. Compte-tenu des faibles masses analysées, de la très courte durée (quelques secondes) et des très fortes variations temporelles des signaux produits, l'optimisation des différents paramètres du couplage ainsi que le choix du support sur lequel sont déposées les particules sont primordiaux. En outre, une attention particulière est portée sur l'exploitation des résultats, aussi bien en termes de méthodes de calculs des rapports isotopiques et des incertitudes associées qu'aux différentes corrections apportées.

Le troisième chapitre est adapté d'un premier article à paraître dans *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. Il décrit l'application de la méthodologie présentée dans le chapitre précédent à

l'analyse de particules micrométriques et plus particulièrement sub-micrométriques par couplage ablation laser avec un appareil ICP-MS multi-collection. Les particules analysées proviennent soit de matériaux de référence certifiés en isotopie, soit dans le cas des particules sub-micrométriques, de matériaux élaborés à l'ICSM (Institut de Chimie Séparative de Marcoule) à l'aide d'un procédé réalisé en conditions hydrothermales. Les justesses, reproductibilités et rendements de mesure ainsi que les limites de détection de la méthode ont été évalués. Enfin, en plus du corps de l'article, les difficultés rencontrées au cours de cette étude sont décrites tandis que plusieurs solutions mises en œuvre pour les résoudre sont abordées.

Le quatrième chapitre est aussi adapté d'un article publié dans *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Cette étude présente l'utilisation d'un couplage entre un système d'ablation laser et un ICP-MS à temps de vol pour l'analyse isotopique de particules d'uranium étalons certifiées en composition isotopique. Les justesses et les reproductibilités obtenues pour tous les rapports isotopiques de l'uranium sont présentées, discutées et comparées avec celles acquises avec d'autres méthodes de couplage LA-ICP-MS.

Enfin, le cinquième chapitre porte sur l'analyse directe de particules sub-micrométriques déposées sur une aiguille de sapin par couplage LA-ICP-MS/MC. Les justesses, reproductibilités et incertitudes obtenues sont comparées avec celles obtenues pour des particules similaires déposées sur un disque de graphite afin d'évaluer l'impact de la matrice végétale sur les performances analytiques.

Le manuscrit d'achève par une conclusion générale qui fait la synthèse des résultats présentés dans les différents chapitres puis par l'exposé de perspectives à ces travaux.

## Références

- [1] D.L. Donohue, Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis, *J. Alloys. Compd.*, 1998, **271-273**, 11-18

# Chapitre 1 : L'analyse particulaire et les techniques associées

---



## I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous dressons un bilan des connaissances bibliographiques dans le domaine des techniques utilisées pour les analyses particulières et plus particulièrement du couplage ablation laser (LA) – spectromètre de masse à plasma créé par couplage inductif (ICP-MS). Les connaissances apportées par ces analyses sont particulièrement importantes à la fois pour les garanties internationales de non-prolifération nucléaire et pour le suivi environnemental des installations nucléaires. Après une présentation du contexte général de ces analyses, nous décrivons les méthodologies d'analyses particulières actuellement utilisées et en discuterons les avantages et les inconvénients. Nous présentons ensuite la technique LA-ICP-MS et les instruments utilisés lors de cette thèse.

## I.2. Contexte

### I.2.1. Généralités concernant l'uranium

À l'état naturel, l'uranium présente trois isotopes :  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  [1]. L'isotope  $^{235}\text{U}$  est le seul à être fissile lorsqu'il est soumis à un flux de neutrons thermiques. Cette fission s'accompagne d'un grand dégagement d'énergie. Cette propriété est particulièrement intéressante à la fois pour des utilisations civiles et militaires. Cependant, la faible abondance à l'état naturel de cet isotope ne permet pas, à part dans des réacteurs nucléaires particuliers, l'utilisation directe de l'uranium naturel. Ainsi, selon l'application visée, l'uranium doit être enrichi en  $^{235}\text{U}$  à différentes compositions isotopiques :

- Uranium naturel : abondance en  $^{235}\text{U}$  = 0,725 % ;
- Uranium civil : abondance en  $^{235}\text{U}$  < 5 % ;
- Uranium hautement enrichi (potentiellement de qualité militaire) : abondance en  $^{235}\text{U}$  > 20 % ;
- Uranium appauvri : abondance en  $^{235}\text{U}$  < 0,725 %. Il s'agit d'un sous-produit issu des opérations d'enrichissement.

Avant d'être utilisé pour l'application souhaitée, l'uranium naturel subit plusieurs étapes de transformation : extraction, purification, conversion et enrichissement. Au cours de cette dernière étape, la teneur en isotope  $^{235}\text{U}$  est augmentée. Les différentes étapes du cycle du combustible sont présentées sur la Figure 1. Pour une meilleure approche et compréhension, ce schéma a été volontairement simplifié, en ne prenant en compte que l'uranium et non l'ensemble des produits et des sous-produits obtenus à l'issue de son irradiation.

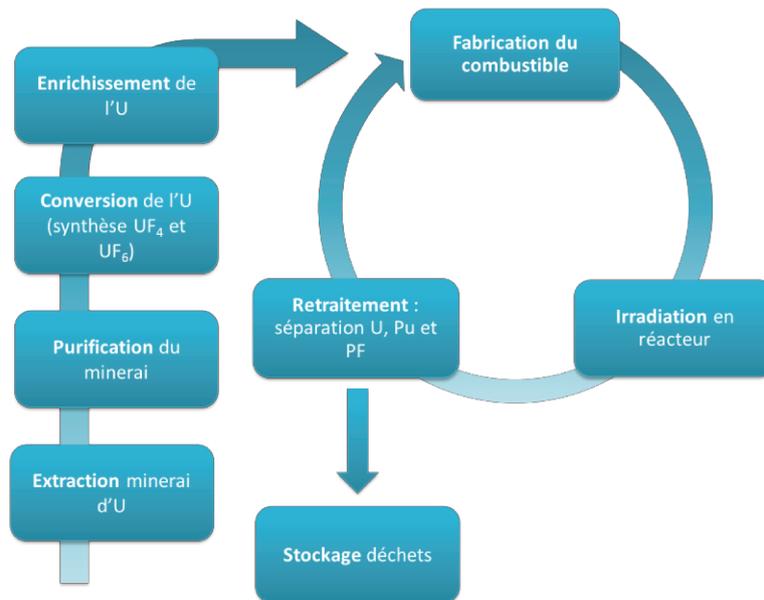


Figure 1. Schéma simplifié du cycle de l'uranium dans l'industrie nucléaire.

Il convient de noter qu'au cours de l'irradiation, l'isotope  $^{236}\text{U}$  est formé. La détection de cet isotope dans un matériau nucléaire indique que l'uranium a été irradié dans un réacteur. Ainsi la connaissance de la composition isotopique de l'uranium, et notamment son enrichissement en  $^{235}\text{U}$  et la présence de  $^{236}\text{U}$  permet de retracer en partie l'histoire de cette matière.

### I.2.2. Surveillance de l'environnement et les garanties nucléaires

Tout procédé industriel produit des particules micrométriques de matière dont une très faible fraction peut être émise dans un environnement proche. Ainsi, malgré les précautions spécifiques prises par les exploitants, une quantité infime de matière nucléaire sous forme de particules de tailles sub-micrométriques peut être retrouvé à l'intérieur et éventuellement dans au voisinage proche des

installations nucléaires [2, 3]. La détection et la caractérisation de ces particules de matières nucléaires (en termes de dimension, de microstructure, de compositions élémentaires et isotopiques) sont très utiles pour la surveillance de l'environnement et les garanties de non-prolifération nucléaire. Le laboratoire d'expertises analytiques du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) de Bruyères-le-Châtel, au sein duquel s'est déroulée cette thèse, développe et met en œuvre des méthodologies d'analyse de particules micrométriques.

La surveillance environnementale des activités nucléaires est essentielle pour en évaluer les répercussions sur la faune, la flore et la santé publique [4-7]. Ainsi, en France, un suivi de la radioactivité dans l'environnement des installations utilisant ou ayant utilisé des matières radioactives, est réalisé sur le long terme [8-10].

Par ailleurs, le suivi du marquage environnemental est aussi appliqué aux zones géographiques affectées par des accidents nucléaires (Tchernobyl [11-13], Fukushima [14-16], etc.). L'une des méthodes utilisées pour observer ces marquages sur le long terme est l'analyse de bioindicateurs (sols [11, 24], végétaux [12, 13, 15], etc.). Un résumé des études entreprises pour analyser les particules présentes à la surface des végétaux, est fourni dans le [chapitre V](#).

L'utilisation de la matière nucléaire à des fins militaires est encadrée par des traités internationaux, qui ont tous été ratifiés par la France, tels que le Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (TICE) et le Traité de Non-Prolifération (TNP). Le programme des garanties nucléaires défini par le TNP englobe tous les moyens techniques et juridiques qui permettent de vérifier le respect des obligations en matière de production, de gestion et d'utilisation des matières nucléaires prévues par les traités. L'Agence Internationale pour l'Énergie Atomique (AIEA) est le principal organisme de contrôle des garanties imposées par le TNP. Le CEA travaille étroitement avec cet organisme afin de veiller au respect de ces obligations.

L'analyse des échantillons environnementaux prélevés à l'intérieur et autour des installations nucléaires constitue l'un des principaux outils utilisés dans le cadre des garanties nucléaires [17, 18]. Des prélèvements de particules sont effectués à l'aide de tissus en coton (appelés « frottis ») qui sont frottés sur des surfaces lisses [18]. Une attention particulière est accordée à la méthode de prélèvement afin d'éviter les contaminations croisées entre les différents échantillons. Ces derniers contiennent une infime quantité de matière nucléaire, souvent sous forme particulaire et issue des matériaux traités dans l'installation, mélangée avec d'autres particules de diverses natures (poussières minérales et organiques, métaux, etc.) également présents. L'analyse des particules d'uranium prélevées permet de déterminer la composition isotopique de l'uranium utilisé au sein de l'installation

[18, 19]. La conformité entre la déclaration des exploitants et la matière réellement utilisée peut ainsi être vérifiée. Ces analyses sont réalisées par dix laboratoires spécialisés et accrédités par l'AIEA formant le Network of Analytical Laboratories (NWAL).

L'objectif principal de cette thèse est de développer et d'étudier une méthodologie de mesure de la composition isotopique de particules d'uranium par LA-ICP-MS. La méthode développée doit permettre d'atteindre des performances équivalentes (en termes de limite de détection, de justesse et de reproductibilité) à celles des techniques reconnues par l'AIEA pour ces analyses (SIMS et FT-TIMS).

### I.2.3. Les analyses particulières

Les frottis, également appelés « prélèvements environnementaux » permettent de prélever des particules provenant de plusieurs matériaux, qui présentent généralement des compositions isotopiques différentes. La totalité ou la majorité des particules d'uranium prélevées présente des compositions isotopiques déclarées par l'installation. Cependant, il est possible que certaines de ces particules correspondent à une activité et/ou des matières nucléaires non déclarées. L'objectif des analyses particulières consiste à déterminer toutes les compositions isotopiques de l'uranium présentes au sein de ces échantillons en analysant individuellement un nombre suffisant de particules. Il convient de noter que la masse totale d'uranium contenue au sein de chaque particule micrométrique est de l'ordre de quelques picogrammes d'uranium [20-25]. Par conséquent, les masses des isotopes mineurs ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ), dont les abondances sont généralement très faibles dans l'uranium, peuvent atteindre le femtogramme ( $10^{-15}$  g) voire même l'attogramme ( $10^{-18}$  g). Ainsi, les méthodes de mesures isotopiques doivent être extrêmement performantes en termes de sensibilité ou plus généralement de rapport signal sur bruit. Actuellement l'AIEA reconnaît deux techniques d'analyse particulaire permettant d'atteindre les justesses et les reproductibilités nécessaires : i) la Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires (SIMS – *Secondary Ions Mass Spectrometry*) et ii) le couplage entre la technique des traces de fission (FT, pour le repérage des particules) et de la Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS – *Thermo-Ionization Mass Spectrometry*). Depuis quelques années, plusieurs laboratoires ont entrepris le développement d'une nouvelle méthode d'analyse particulaire basée sur le couplage entre un système d'ablation laser et un ICP-MS [8, 11, 19].

## I.3. Différentes techniques d'analyses particulaires

### I.3.1. Analyse particulaire par FT-TIMS

#### I.3.1.a. Présentation de la technique et de ses applications

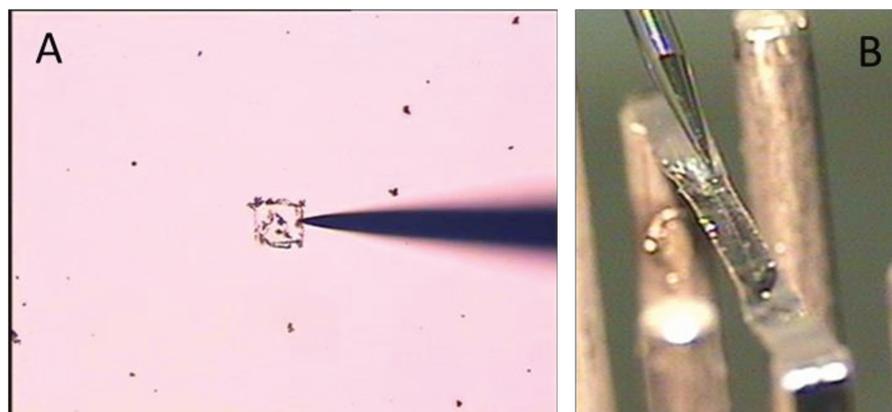
Afin d'être analysées par TIMS, les particules d'uranium doivent être repérées, prélevées et déposées sur un filament. En effet, les particules d'uranium sont extrêmement peu nombreuses par rapport aux diverses particules également présentes à la surface du frottis. Il est donc indispensable de les repérer spécifiquement à l'aide de la technique de traces de fission. Celle-ci est basée sur l'utilisation de détecteurs solides de traces nucléaires (SSNTD – *Solid State Nuclear Tracks Detector*), appelés aussi disques de révélation, mis en contact avec l'ensemble des particules extraites du frottis et déposées sur des disques supports. Les disques sont ensuite irradiés par un flux intégré de neutrons thermiques suffisamment intense (environ  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) pour qu'une très faible fraction des noyaux fissiles ( $^{235}\text{U}$ ) fissionne. Les fragments de fission produits impactent le disque de révélation, y laissant des traces, qui, moyennant un traitement chimique adapté, sont observables avec un microscope optique. La position de ces traces permet, grâce à un système de repérage, de localiser précisément les particules à l'origine de l'émission des fragments de fission [26]. Cette étape d'irradiation doit être réalisée dans un réacteur possédant des caractéristiques bien définies :

- il doit produire un flux intense de neutrons « thermiques », c'est-à-dire des neutrons ralentis (thermalisés) par passage à travers un modérateur (comme de l'eau lourde) ;
- le flux de neutrons produit doit contenir la plus faible quantité possible de neutrons rapides, car ces derniers dégradent les SSNTD couramment utilisés (disques de polycarbonates) ;
- le diamètre du canal d'irradiation qui permet d'atteindre le cœur du réacteur, doit être compatible avec les dimensions de la navette, contenant les disques.

A l'issue de l'étape d'irradiation, il est nécessaire de réaliser une étape de révélation des traces de fission avant d'effectuer leur repérage. Lors de ce traitement chimique, les traces de fission sont creusées et apparaissent plus distinctement sous l'aspect de « cluster » de traces en forme d'étoiles provenant d'une seule particule.

Les particules d'uranium doivent ensuite être prélevées à l'aide d'un dispositif de micro-prélèvement (Figure 2A) avant d'être analysées par TIMS [27]. Cette étape est particulièrement

délicate et critique car chaque particule repérée doit être prélevée individuellement puis déposée sur un support d'ionisation en rhénium adapté aux mesures TIMS appelé « filament » (Figure 2B).



**Figure 2.** Photographie du prélèvement d'une particule d'uranium au CEA (A) avec l'aiguille du dispositif de micro-prélèvement et du transfert (B) de la particule sur un filament de rhénium pour l'analyse TIMS.

Après dépôt de la particule à analyser sur un filament, ce dernier est analysé par TIMS. Le chauffage est réalisé sous un vide secondaire (d'environ  $5 \times 10^{-6}$  mbar [27]) à une température très élevée : entre 1500 et 2500°C selon l'élément analysé et plus précisément vers 1800°C pour la mesure de l'uranium [27-29]. Lors de cette étape de chauffage, les éléments présents sont progressivement sublimés et une fraction des atomes évaporés est ionisée par thermo-ionisation. Les ions formés sont ensuite focalisés vers l'analyseur qui les sépare selon leurs rapports masse sur charge  $m/z$  puis vers les détecteurs [30].

Le couplage des techniques de FT et TIMS présente de nombreux avantages pour l'analyse directe d'échantillons solides :

- la technique FT présente une très grande sélectivité par rapport aux particules qui contiennent le plus de noyaux fissiles qui produisent le plus grand nombre de traces de fission. Ainsi, les particules fortement enrichies en  $^{235}\text{U}$  sont plus facilement repérées ;
- le processus de thermo-ionisation est très stable et permet d'obtenir de très faibles incertitudes sur les mesures des rapports isotopiques ;
- les mesures sont peu affectées par des interférences polyatomiques.

Quelques résultats caractéristiques obtenus lors de l'analyse de particules d'uranium par TIMS sont rassemblés dans le [Tableau 1](#).

**Tableau 1.** Compilation des principaux résultats publiés dans le domaine de l'analyse isotopique de particules d'uranium par TIMS. L'écart à la justesse est l'écart relatif par rapport à la valeur certifiée.

Auteurs	Instruments	Technique de repérage	Particules analysées	Principaux résultats
Kraiem et al. (2011) [28]	Triton équipé de MIC (multiple ion counting) (ThermoFisher Scientific, USA)	MEB et micro-prélèvement (FEI Quanta 300, Eindhoven, Pays-bas)	Particules de référence	<b>NBS U200</b> Ecart à la justesse : -0,6 à -0,8 % pour $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , -1,1 à -1,8 % pour $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et +0,5 à +1,2 % pour $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ Incertitude-type : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 5-9 %, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 0,6 à 2 %, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 3-5 %
			NBS U200 (20 % $^{235}\text{U}$ ) IRMM-722 (2 % $^{235}\text{U}$ ) NUSIMEP-6 (Proche U naturel) Taille : 0,38 – 1,5 $\mu\text{m}$	<b>IRMM-722</b> Ecart à la justesse : +24 % pour $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , +1,4 % pour $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U} < \text{LD}$ Incertitude-type : 14 % pour $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , 1,5 % pour $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ <b>NUSIMEP-6</b> Ecart à la justesse : +40 % pour $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , +1,3 % pour $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U} < \text{LD}$ Incertitude-type : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 61 %, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 1,9 %
Suzuki et al. (2010) [27]	Triton (ThermoFisher Scientific, USA)	MEB et micro-prélèvement (JSM-6700F, JEOL, Japon)	Particules de référence NBS U035 (35 % $^{235}\text{U}$ ) Taille : 0,56 - 3,7 $\mu\text{m}$	Particules de taille > 1 $\mu\text{m}$ : Incertitude-type : ~ 5 % pour $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , ~ 2 % pour $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et ~ 10 % pour $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ Particules de tailles < 1 $\mu\text{m}$ : incertitudes supérieures par observation graphique
Park et al. (2016) [31]	Triton Plus (ThermoFisher Scientific, Germany)	MEB et micro-prélèvement	Particules de référence NBS U030 (3 % $^{235}\text{U}$ )	Ecart à la justesse : +181 % pour $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , -0,08 % pour $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et +9,4 % pour $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ Incertitude-type : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 17-360 %, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 6,6-9,8 %, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 8-16 %

<b>Park et al. (2018) [32]</b>	Triton Plus (ThermoFisher Scientific, Germany)	MEB et micro-prélèvement (JSM-6700F, JEOL, Japon)	Particules de référence	<b>NBS U030</b>
			NBS U030 (3 % $^{235}\text{U}$ )	<u>Ecart à la justesse</u> : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : +10,7 %, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : -0,356 % et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : +6,76 %
			NUSIMEP-7 (0,9 % et 3 % $^{235}\text{U}$ )	<u>Incertitude-type</u> : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 4,0-23 %, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 0,3-0,9 % et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 4-24 %
			Taille : 0,8 – 1 $\mu\text{m}$	<b>NUSIMEP-7</b>
				<u>Ecart à la justesse</u> : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : +2,5 %, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : -0,93 %, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : +15,4 %
				<u>Incertitude-type</u> : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 7-32 %, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 7- 25 % et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 10-44 %

### I.3.1.b. Principales limitations

Toutefois, la technique FT-TIMS présente plusieurs limitations importantes :

- la durée des analyses peut être très longue (au minimum un mois) en raison de la durée des différentes étapes de préparation des échantillons et du délai nécessaire à la disparition des produits d'activation de courtes périodes radioactives générées lors de l'irradiation (une semaine environ) ;
- le rendement (ou l'efficacité) de la mesure, défini comme le rapport du nombre d'ions mesurés divisé par le nombre d'atomes déposés sur le filament, est relativement faible pour l'uranium, de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$ , avec la technique TIMS [24], principalement en raison de la faiblesse du rendement de thermo-ionisation.

## I.3.2. Analyse particulaire par SIMS

### I.3.2.a. Présentation de la technique

La spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS) présente une très bonne résolution spatiale (de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ ) et un rendement de mesure élevé (de l'ordre de  $10^{-2}$ ) [33]. Cette technique est basée sur le bombardement de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions d'énergie élevée nommés ions primaires, focalisés à la surface de l'échantillon. Une partie de l'énergie de chaque ion primaire est captée par les atomes en surface puis transférée par collision jusqu'à pulvérisation de la couche de surface. Les ions dits « secondaires » ainsi produits sont extraits puis introduits dans le spectromètre de masse et analysés selon leurs rapports  $m/z$  [30, 34, 35]. La plupart des SIMS commerciaux sont équipés d'un spectromètre de masse à double focalisation [36].

La technique SIMS permet à la fois d'effectuer le repérage des particules d'intérêt et leur analyse. Un premier balayage de la surface de l'échantillon est réalisé avec une faible énergie d'ions primaires afin de repérer les positions des particules d'uranium et donner une estimation de leur composition isotopique grâce à un logiciel appelé APM (*Automated Particle Measurement*). Puis des analyses isotopiques plus précises sont effectuées avec un faisceau primaire plus intense [37, 38].

Depuis une dizaine d'années, un nouveau type de SIMS appelé « large geometry » ou LG-SIMS est commercialisé [36]. Les LG-SIMS comportent, comme les instruments SIMS classiques (appelés SG-SIMS pour « small geometry »), des spectromètres de masse à double focalisation. Cependant, ils sont

équipés d'un dispositif de multi-collection des ions et d'un secteur magnétique de plus grand rayon qui permet de réaliser des analyses en haute résolution en masse sans perte de transmission [36]. Les principaux avantages des dispositifs LG-SIMS par rapport aux dispositifs SG-SIMS sont [36, 38, 39] :

- une haute résolution en masse permettant d'éliminer efficacement la plupart des espèces polyatomiques qui interfèrent avec les isotopes de l'uranium en SG-SIMS (cf. **I.3.2.b**) ;
- un système de multi-collection permettant de mesurer simultanément tous les isotopes de l'uranium.

Quelques résultats caractéristiques (en termes de justesse par rapport à la valeur vraie des compositions isotopiques analysées et de reproductibilité) obtenus lors de l'analyse de particules d'uranium par SG-SIMS et LG-SIMS sont rassemblés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Compilation des principaux résultats publiés pour l'analyse isotopique de particules d'uranium par SG-SIMS et LG-SIMS.

Auteurs	Instruments	Technique de repérage	Particules analysées	Principaux résultats
<b>Tamborini et al. (1998)</b> [40]	<u>SG-SIMS</u> : IMS-6f (Cameca, France)	Repérage par le logiciel APM interne des instruments, à partir de la masse $^{238}\text{U}$	Particules de référence CRM 005 (0,5 % $^{235}\text{U}$ ) CRM U010 (1 % $^{235}\text{U}$ ) CRM U030 (3 % $^{235}\text{U}$ )  Particules issues de frottis AIEA	<b>Particules de références</b>  <u>Ecart à la justesse</u> : 1,8±3 % pour $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et 0,6±1,2 % pour $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  <b>Frottis AIEA</b>  <u>Ecart à la justesse</u> : +0,05 % pour $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et +0,7 % pour $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
<b>Esaka et al. (2007)</b> [41]	<u>SG-SIMS</u> : IMS-6f (Cameca, France)	Micro-prélèvement pour séparation des particules de la matrice	Particules de référence CRM U010 (1 % $^{235}\text{U}$ )  Particules issues de frottis AIEA	<b>CRM U010</b>  <u>Ecart à la justesse</u> : +0,7 % pour $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (maximale de 8,9 %) et +1 % pour $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ (maximum de 13,1%) <u>Reproductibilité</u> : 3,3 % pour $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et 3,2 % pour $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  <b>Frottis AIEA</b>  <u>Reproductibilité</u> : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 6,2 %, $^{236}\text{U}$ < LD
<b>Ranebo et al. (2009)</b> [36]	<u>LG-SIMS</u> : IMS 1270 (Cameca, France)  <u>SG-SIMS</u> : IMS-6f et 4FE6 (Cameca, France)	Repérage par le logiciel APM interne des instruments, à partir des masses $^{235}\text{U}$ et $^{238}\text{U}$	Particules de référence CRM U020-A (1 % $^{235}\text{U}$ )  Particules issues de frottis AIEA  Taille : ~1,3 µm	<b>Rendements de mesure (CRM U020-A)</b>  <u>SG-SIMS 4FE6</u> : 0,78 ± 0,06 <u>SG-SIMS IMS-6f</u> : 1,27 ± 0,06 <u>LG-SIMS IMS 1270</u> : 1,18 ± 0,15  <b>CRM U020-A par SG-SIMS 4FE6</b>  <u>Ecart à la justesse</u> : -0,170 % pour $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , -0,037 % pour $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et +0,785 % pour $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ <u>Incertitudes-types</u> : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 2,574 %, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 0,271 % et 3,321 % pour $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

Peres et al. (2013) [38]	LG-SIMS : IMS 1280 (Cameca, France)	Repérage par le logiciel APM, à partir des masses $^{234}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{236}\text{U}$ , $^{238}\text{U}$ et $^{238}\text{U}^1\text{H}$	Particules de référence NBS U010 (1 % $^{235}\text{U}$ ) NBS U010 + NBS U005a (0,5 % $^{235}\text{U}$ )	<p><b>NBS U010</b></p> <p><u>Ecart à la justesse</u> : -0,27 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 0 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et +1,56 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p> <p><u>Incertitudes-types</u> : 2,01 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 0,30 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 2,57 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p>
Hedberg et al. (2015) [39]	LG-SIMS : IMS 1280-HR (Cameca, France)	Repérage par le logiciel APM interne de l'instrument, à partir de la masse $^{238}\text{U}$	Particules de référence NBS U010 (1 % $^{235}\text{U}$ ) NBS U100 (10 % $^{235}\text{U}$ ) Taille : ~1 $\mu\text{m}$	<p><b>NBS U010</b></p> <p><u>Ecart à la justesse</u> : +0,05 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, -0,11 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et +0,35 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p> <p><u>Incertitudes-types</u> : 1,46 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 0,17 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 1,14 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p> <p><b>NBS U100</b></p> <p><u>Ecart à la justesse</u> : -0,01 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, +0,09 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 0,04 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p> <p><u>Incertitudes-types</u> : -0,01 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 0,09 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 0,04 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p>
Hedberg et al. (2018) [42]	LG-SIMS : IMS 1280-HR (Cameca, France)	Repérage par le logiciel APM, à partir des masses $^{234}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{236}\text{U}$ , $^{238}\text{U}$ et $^{238}\text{U}^1\text{H}$	Particules de référence NBS U100 (10 % $^{235}\text{U}$ )	<p><b>NBS U100</b></p> <p><u>Incertitudes-types</u> : 0,54 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 0,06 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 0,59 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p> <p><u>Rendements de mesure</u> : Ions primaires <math>\text{O}_2^+</math> : 1,12 % ou <math>\text{Ar}^+</math> : 0,99 %</p>
Park et al. (2018) [43]	SG-SIMS : IMS 7f-Auto (Cameca, France)	Repérage par le logiciel APM, à partir des masses $^{208}\text{Pb}$ (identification des interférences) et $^{238}\text{U}$	Particules de référence NBS U020a (2 % $^{235}\text{U}$ ) + $\text{PbO}_2$	<p><u>Ecart à la justesse (corrigée des interférences)</u> : +6,3 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, +0,3 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et +2,9 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p> <p><u>Incertitudes-types (corrigée des interférences)</u> : 3,2 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 1,9 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 0,8 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p>

### I.3.2.b. Principales limitations

La technique SIMS présente, comme le TIMS, plusieurs limitations pour les analyses particulières :

- les interférences polyatomiques qui proviennent de la recombinaison d'éléments compris dans la matrice de l'échantillon ou dans les particules elles-mêmes. Une liste non exhaustive de ces interférences aux masses de l'uranium est fournie dans le Tableau 3. Elles influencent particulièrement la mesure des isotopes mineurs ( $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ ) en raison de leur faible abondance [44]. Une solution pour contourner de telles interférences est l'extraction sélective des particules à l'aide de dispositifs de micro-prélèvements intégrés à certains MEB de dernière génération. Les particules prélevées sont alors déposées sur un support vierge et analysées dans des conditions idéales [41, 45]. La seconde solution consiste à utiliser un dispositif LG-SIMS permettant de résoudre la quasi-totalité des interférences grâce à la haute résolution en masse, sans séparation des particules de la matrice [36, 37]. Enfin, Park et al. [43] ont développé une méthode de correction mathématique des interférences formées à partir du plomb. Cette méthode réduit l'écart à la justesse respectivement d'un facteur 4, 3 et 17 pour les rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  ;

**Tableau 3.** Liste (non exhaustive) des principales espèces polyatomiques pouvant interférer avec les isotopes d'uranium. [36]

Isotopes	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{238}\text{U}^1\text{H}$
Interférences possibles	$^{206}\text{Pb}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{207}\text{Pb}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{204}\text{Pb}^{16}\text{O}_2$	$^{206}\text{Pb}^{16}\text{O}_2$	$^{207}\text{Pb}^{16}\text{O}_2$
	$^{208}\text{Pb}^{26}\text{Mg}$	$^{206}\text{Pb}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{208}\text{Pb}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{208}\text{Pb}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}_2$	$^{95}\text{Mo}^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}_3$
	$^{92}\text{Mo}^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}_3$	$^{206}\text{Pb}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{207}\text{Pb}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{208}\text{Pb}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{94}\text{Mo}^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}_3$
	$^{116}\text{Sn}^{118}\text{Sn}$	$^{208}\text{Pb}^{27}\text{Al}$	$^{207}\text{Pb}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{184}\text{W}^{56}\text{Fe}$	$^{183}\text{W}^{56}\text{Fe}$
		$^{92}\text{Mo}^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}_3$	$^{208}\text{Pb}^{30}\text{Si}$	$^{186}\text{W}^{56}\text{Fe}$	
	$^{117}\text{Sn}^{118}\text{Sn}$	$^{94}\text{Mo}^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}_3$	$^{94}\text{Mo}^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}_3$		
		$^{182}\text{W}^{56}\text{Fe}$	$^{96}\text{Mo}_2^{16}\text{O}_3$		

- la génération d'hydrures d'uranium : lors de l'ionisation des éléments d'intérêt, des hydrures métalliques sont formés. Les taux d'hydrures sont très élevés en SIMS, de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  [36, 46]. Ainsi, la mesure de l'isotope  $^{236}\text{U}$  est fortement affectée par l'interférence  $^{235}\text{U}^1\text{H}$  [36].

L'utilisation de supports en silicium permet de réduire ce taux à un niveau d'environ  $3 \times 10^{-5}$  [42, 47] ;

- La conductivité de l'échantillon. Les analyses SIMS doivent obligatoirement être effectuées avec des matériaux parfaitement conducteurs afin d'éviter l'accumulation de charges électriques à la surface de l'échantillon. Ainsi, lorsqu'un échantillon comporte un trop grand nombre de particules non conductrices (poussières minérales ou organiques), la conductivité du support est dégradée ce qui affecte les performances analytiques.

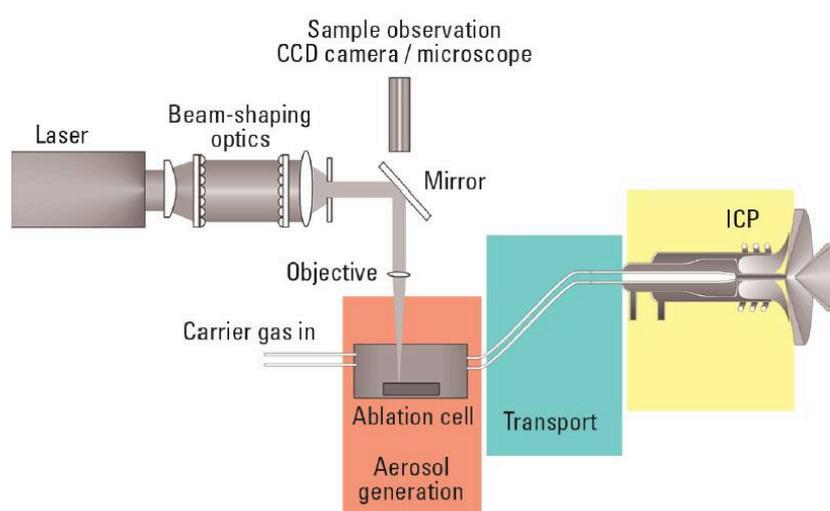
### **I.4. Analyse de particules d'uranium par ablation Laser – ICP-MS (LA-ICP-MS)**

#### **I.4.1. Présentation du couplage**

Apparu au cours des années 1980 [49, 49], le couplage LA-ICP-MS constitue une technique particulièrement intéressante pour les analyses directes de matériaux solides de géométries variées [50]. En effet, l'ablation laser permet de s'affranchir des étapes de préparation (dissolution, dilution et éventuellement purification chimique) nécessaire à l'analyse de solides par ICP-MS [51]. Le couplage d'un système d'ablation laser avec un spectromètre de masse ICP-MS bénéficie des qualités de l'ICP-MS (sensibilité, rapidité d'analyse, capacité multi-élémentaire et capacité de mesure isotopique) et de celles de l'ablation laser (rapidité, analyse directe de solide, résolution micrométrique). Toutefois, les justesses et reproductibilités ne sont pas aussi satisfaisantes que celles obtenues par nébulisation de l'échantillon sous forme liquide, en raison d'une plus grande instabilité des signaux. Néanmoins, l'échantillonnage solide direct par ablation laser réduit considérablement le temps d'analyse et ne produit pas d'effluents liquides [52], diminue le risque de contamination ainsi que la quantité de matière nécessaire à l'analyse [53]. Enfin, la résolution spatiale micrométrique des systèmes d'ablation laser permet l'analyse des particules d'uranium. Un schéma du couplage LA-ICP-MS est fourni sur la Figure 3.

Le principe du couplage ablation laser – ICP-MS est le suivant : un faisceau laser de fluence élevée, c'est-à-dire suffisante pour dépasser le seuil d'ablation du matériau, est focalisé à la surface de l'échantillon et ablate une faible quantité de matériau solide sous la forme d'un aérosol composé d'un mélange de fragments du matériau (typiquement de quelques nm à quelques centaines de nm) et de matière vaporisée [51]. Plus précisément, une partie de la matière ablatée est vaporisée et confinée

pendant l'ablation dans une zone en forme de panache au-dessus de la zone ablatée. Puis, lorsque les tirs cessent, la vapeur se condense et forme des nanoparticules. Ces dernières s'agrègent ensuite en objets plus volumineux (de quelques dizaines de nanomètres) par nucléation et condensation [51, 54-56]. L'ablation s'effectue dans une cellule balayée par un flux de gaz, appelé gaz vecteur (hélium et/ou argon) qui transporte l'aérosol formé vers l'ICP-MS [57]. A l'intérieur de la torche de l'ICP, les particules de l'aérosol sont vaporisées, puis les atomes libérés sont ionisés avant d'être séparés par le spectromètre de masse en fonction de leur rapport  $m/z$  [58]. L'ablation laser permet également de réaliser des analyses en profondeur au sein des matériaux [59].



**Figure 3.** Schéma de principe du couplage LA-ICP-MS. Source Hattendorf et al. [57]

### I.4.2. Intérêts du couplage LA-ICP-MS par rapport aux techniques FT-TIMS et SIMS

Le couplage LA-ICP-MS permet de contourner certaines des limitations des techniques d'analyse particulaire établies (FT-TIMS et SIMS) :

- l'efficacité de mesure des appareils d'ICP-MS modernes les plus performants (instruments multi-collection de dernière génération) est très élevée pour les actinides (de l'ordre de  $10^{-2}$  [60]), du même ordre de grandeur que celle des SIMS [60], et supérieure à celle des TIMS (de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  [24]) ;

- les durées des mesures isotopiques de particules d'uranium par LA-ICP-MS, de l'ordre de quelques secondes sont largement inférieures à celles des techniques SIMS et TIMS, qui sont respectivement de l'ordre de la dizaine de minutes et d'environ une heure [61-63]. Ceci permet d'obtenir des rapports signal sur bruit particulièrement élevés puisque les ions produits sont concentrés sur une durée bien plus courte que dans le cas des mesures par SIMS et TIMS. Toutefois, il convient de pondérer cet avantage par deux constats : i) il est nécessaire de réaliser une acquisition du bruit de fond avant l'arrivée de l'aérosol issu de l'ablation laser dans le plasma puis de prolonger la mesure jusqu'au retour à la valeur initiale du bruit de fond. L'acquisition complète des signaux dure ainsi environ une minute ; ii) contrairement au cas de la technique SIMS qui permet de réaliser une localisation préalable des particules en quelques heures grâce à une fonctionnalité et un logiciel interne à l'instrument [37, 38], il est nécessaire, dans le cas du couplage LA-ICP-MS d'utiliser une technique de repérage externe des particules d'uranium. Cette opération peut être effectuée soit par MEB (délai d'une journée) soit par traces de fission (délai d'au moins deux semaines) [61] ;
- l'analyse des particules d'uranium, après repérage, est effectuée directement. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser des micro-prélèvements des particules comme pour la technique FT-TIMS [61-63] ;
- contrairement aux analyses SIMS qui nécessitent des supports parfaitement plans et conducteurs [64], les supports utilisés pour les analyses LA-ICP-MS peuvent être de natures, géométries et états de surface variés ;
- les probabilités de formation des interférences polyatomiques dues aux isotopes du plomb qui affectent la justesse des mesures de rapports isotopiques est moindre pour les analyses par LA-ICP-MS que pour les analyses par SIMS [19, 62, 65].

### I.4.3. Analyses isotopiques de particules d'uranium par LA-ICP-MS

Le couplage LA-ICP-MS est étudié depuis une dizaine d'années en tant que technique alternative potentielle aux analyses isotopiques de particules d'uranium par FT-TIMS et par SIMS. Dès 2007, Boulyga et al. [11] ont démontré pour la première fois que le couplage LA-ICP-MS pouvait être utilisé pour déterminer la composition isotopique de particules d'uranium provenant de sols contaminés lors de l'accident de la centrale nucléaire de Tchernobyl. Dans ce cas, les particules analysées présentaient

des dimensions millimétriques, ce qui permettait de réaliser plusieurs analyses sur la même « particule » et ainsi d'identifier des hétérogénéités de compositions isotopiques. De même, Varga [19] a analysé des particules extraites de matériaux de référence certifiés en termes de composition isotopique suffisamment volumineuses (diamètres de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) pour calculer des répétabilités internes à partir de plusieurs ablations successives. Cependant, les dimensions des particules prélevées à l'aide de frottis au sein des installations nucléaires ne dépassent généralement pas quelques  $\mu\text{m}$ , la plupart des particules étant de taille sub-micrométrique. Par conséquent, ces particules sont détruites dès les premiers tirs laser.

Suite à ces premiers résultats, plusieurs équipes ont utilisé le couplage LA-ICP-MS pour analyser des particules de tailles inférieures à la dizaine de  $\mu\text{m}$  [8, 11, 19, 66, 67, 61-63, 68, 69]. L'objectif de certaines de ces études [11, 66, 67, 61-63, 68, 69] était de mesurer tous les rapports isotopiques de l'uranium au sein des particules avec les mêmes justesses et reproductibilités que les techniques TIMS et SIMS. Les performances annoncées dans ces publications pour l'analyse de particules d'uranium par LA-ICP-MS sont détaillées dans le [Tableau 4](#). Les critères de performances retenus sont : i) l'écart à la justesse par rapport aux valeurs des rapports isotopiques certifiées ou mesurées par d'autres techniques, ii) la reproductibilité représentée par l'écart-type sur les différentes mesures réalisées pour une même particule ou de plusieurs particules issues d'un même matériau et iii) l'incertitude-type moyenne associée à la mesure de chaque rapport isotopique, qui intègre toutes les sources d'erreur (biais de masse, bruit de fond, etc.) contrairement à la reproductibilité.

Les publications citées décrivent la mesure des isotopes majeurs de l'uranium ( $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ ) au sein de particules du micromètre à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  [8, 11, 19, 66], d'environ un  $\mu\text{m}$  [61, 63, 68, 69] ou encore sub-micrométriques [62, 66]. Globalement, les écarts à justesse pour la mesure du rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont de l'ordre du pourcent pour des particules sub-micro à micrométriques [19, 61-63, 68], et, dans les conditions les plus favorables (ICP-MS multi-collection, particules de diamètre supérieur ou égal à un  $\mu\text{m}$ ) inférieurs au pourcent pour certaines études [8, 66, 67, 69]. Dans deux publications [62, 63], les auteurs mentionnent les limites de détection obtenues. Avec un appareil d'ICP-MS à simple-collection quadripolaire et un système d'ablation laser femtoseconde IR, les limites de détection sont respectivement de 9 fg et 350 ag pour les isotopes  $^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$ , ce qui équivaut à une particule d'uranium naturel de 220 nm [63]. Avec un ICP-MS simple-collection à double focalisation et un système d'ablation laser femtoseconde UV, des limites de détection plus faibles sont atteintes respectivement de 40 ag et de 75 ag pour les isotopes  $^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$  ce qui correspond à une particule d'uranium naturel de 140 nm [62]. Si les méthodes de calculs de ces limites de détection sont prises en considération, un facteur d'environ 10 est observé. Cependant, des particules aussi petites ne

peuvent pas être localisées avec les méthodes de repérage actuelles. Ainsi, le MEB/EDX utilisé dans les travaux décrits par Hubert et al. [63] ne permet pas de détecter de façon automatique des particules plus petites que 0,9  $\mu\text{m}$ . Toutefois, avec des MEB plus modernes et performants, il est possible de détecter automatiquement des particules d'environ 0,5  $\mu\text{m}$ . La limite de détection de la technique des traces de fission dépend largement du flux intégré de neutrons thermiques. Au CEA, elle est d'environ 0,6  $\mu\text{m}$  avec un flux intégré de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [63]. Cette limite de détection est, en première approximation, inversement proportionnelle au flux intégré. Toutefois, un flux intégré trop élevé détruit une proportion significative des noyaux de  $^{235}\text{U}$ , ce qui modifie le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , et, si les particules d'uranium sont trop rapprochées, induit un chevauchement des structures en forme d'étoiles formées par l'impact des fragments de fission sur le disque de révélation.

Seules trois publications portent sur l'analyse isotopique de particules provenant de frottis [61-63] réalisée avec des ICP-MS à simple-collection. Avec des ICP-MS quadripolaire [61, 63], seul le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  a été mesuré, en raison d'une sensibilité insuffisante des instruments pour détecter les isotopes mineurs. Par contre, l'utilisation d'un ICP-MS à double focalisation [62] plus sensible a permis la détection de tous les isotopes de l'uranium. Enfin, les meilleures performances (justesse, incertitude-type et reproductibilité) ont été obtenues par Claverie et al. [69] à l'aide d'un ICP-MS multi-collection pour l'analyse de particules d'uranium micrométriques provenant d'un matériau de référence de composition isotopique connue.

Comme toutes les techniques de spectrométrie de masse, y compris le SIMS et le TIMS, le couplage LA-ICP-MS présente des biais instrumentaux (biais de masse et/ou fractionnement isotopique, pied de pic) et des interférences polyatomiques qui affectent la justesse des mesures de rapports isotopiques. Les biais instrumentaux et les interférences connues (hydrures d'uranium par exemple) sont habituellement corrigés en ICP-MS par l'analyse d'étalons isotopiques. Ainsi, plusieurs stratégies ont été développées telles que la fabrication d'étalons solides de matrice similaire et dopés en éléments d'intérêt [70], l'utilisation de solutions [71] ou encore l'étalonnage par dilution isotopique [72]. Cependant, dans le cas du couplage LA-ICP-MS, certains biais étant dépendants de la matrice analysée [73, 74], il est préférable de disposer d'étalons isotopiques sous forme solide qui peuvent être ablatés et analysés avec une méthode similaire à celle utilisée pour les particules d'uranium. Quant aux interférences polyatomiques, malgré l'intensité *a priori* moindre de ces interférences par rapport à la technique SIMS, elles pourraient, bien que cela n'ait jamais été démontré jusqu'à présent, dégrader la justesse et la reproductibilité des mesures des isotopes mineurs ( $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ ). La seule étude réalisée sur cet aspect est celle de Donard et al. [62] qui ont analysé des particules d'uranium de tailles micrométriques (entre 3,5 et 6,5  $\mu\text{m}$ ) mélangées avec des particules de plomb. Si un signal

significatif est mesuré aux masses de  $^{234}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  lorsque des particules de plomb seules sont analysées, aucun biais n'est observé lors de la mesure du rapport isotopique  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  au sein des particules d'uranium.

**Tableau 4.** Résultats obtenus pour l'analyse isotopique de particules d'uranium par couplage LA – ICP-MS. SC : ICP-MS Simple-Collection ; MC : ICP-MS Multi-Collection ; ns : système d'ablation nanoseconde ; fs : système d'ablation femtoseconde. Méthodes de calcul des rapports isotopiques (décrites dans le chapitre II) : Point par point (PbP), intégration pondérée, pente de la régression linéaire (LRS).

Auteurs	Instruments	Technique de repérage	Particules analysées	Principaux résultats
<b>Boulyga et al. (2008)</b> [11]	<u>MC</u> : MC-ICP-SF-MS (Nu Instruments, Wrexham, UK) <u>ns</u> : Laser UP-193 (New Wave Research, USA)	Repérage par radiographie alpha	Echantillon de sol contaminé prélevé au nord-ouest de la centrale de Tchernobyl, Taille : 0,05-1 mm	<b>Reproductibilité (particule ablatée 5 fois) :</b> $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 106% et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 73% <b>Incertitude-type :</b> $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 2,3-4,0% et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 6-67%
<b>Varga et al. (2008)</b> [19]	<u>SC</u> : Element 2 ICP-SF-MS (Thermo-Fischer Scientific, Allemagne) <u>ns</u> : Laser UP-213 (New Wave Research, USA)	Repérage par l'optique du laser	4 compositions isotopiques : DU (~0,3 % $^{235}\text{U}$ ) ; NU (~0,7 % $^{235}\text{U}$ ) ; LEU (~3 % $^{235}\text{U}$ ) ; HEU (~10 % $^{235}\text{U}$ )  Composition déterminée par attaque acide puis analyse ICP-MS  Taille : 10-30 $\mu\text{m}$	<b>Ecart à la justesse (basse et moyenne résolution (BR et MR)) :</b> $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : +2- +2230% (BR) et -4- +7% (MR) $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : +1- +8% (BR) et -2- +3% (MR) $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : +4-+5% (BR) et -3- +5% (MR) <b>Reproductibilité (chaque particule est ablatée 3-5 fois) :</b> $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 4-25% (BR) et 3-36% (MR) $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 2-6% (BR) et 3-6% (MR) $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 4-6% (BR) et 2-4% (MR)
<b>Lloyd et al. (2009)</b> [8]	<u>MC</u> : MC-ICP-MS VG Elemental "Axiom" (Thermo-Fischer Scientific, Allemagne) <u>ns</u> : Laser LUV266 (New Wave Research, USA)	MEB/EDX (Hitachi S-3600N, Allemagne)	Particules de référence U950a (uranium naturel)  Echantillon de sol contaminé  Taille : ~40 $\mu\text{m}$	<b>U950a</b> <b>Reproductibilité</b> (écart-type relatif sur 128 analyses) : $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 0,11 % <b>Echantillon de sol</b> <b>Reproductibilité</b> (écart-type relatif sur 19 analyses) : $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 0,1-0,9 % et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 1-2 %

<p><b>Pointurier et al (2011)</b> [61]</p>	<p><u>SC</u> : X-Series 2 (Thermo-Fischer Scientific, Allemagne)  <u>ns</u> : LSX-213 (Cetac Technologies, USA)</p>	<p>FT (réacteur Orphée, France) ou MEB/EDX (Philips-FEI XL30 ESEM, Pays-Bas)</p>	<p>Particules de référence : Nusimep-6 (~U naturel), Taille &lt;1 µm  Particules issues de frottis AIEA :  deux populations : U naturel (NU) et faiblement enrichi (LEU), Taille : 0,45-1,8 µm</p>	<p><b>Nusimep-6</b> <u>Ecart à la justesse</u> : +12 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <u>Incertitudes-types</u> : 9 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <u>Reproductibilité</u> (analyses de 19 particules) : 24 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math>  <b>Frottis AIEA</b> <u>Incertitudes-types</u> : 13 % (NU) et 7% (LEU) pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <u>Reproductibilité</u> (analyses de 3 et 24 particules) : 20 % (NU) et 23 % (LEU) pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p>
<p><b>Kappel et al. (2012)</b> [66]</p>	<p><u>MC</u> : MC-ICP-SF-MS (Nu Instruments, Wrexham, UK)  <u>ns</u> : Laser UP-193 (ESI-NWR Division, USA)</p>	<p>Repérage par l'optique du laser</p>	<p>Particules de verre dopées avec des solutions d'U certifiées en isotopie  Taille : 10-20 µm</p>	<p><u>Ecart à la justesse</u> : +0,26 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, -0,16 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et -2,41 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <u>Incertitudes-types</u> : 3,8 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 0,75 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 6,7 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <u>Reproductibilité</u> (analyses de 17 particules) : 0,35 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 0,31 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 0,92 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p>
<p><b>Pointurier et al (2013)</b> [68]</p>	<p><u>SC</u> : X-Series 2 (Thermo-Fischer Scientific, Allemagne)  <u>ns</u> : LSX-213 (Cetac Technologies, USA)</p>	<p>FT (réacteur Orphée, France)</p>	<p>Particules de référence : Nusimep-7 (~9 % <math>^{235}\text{U}</math>)  Taille &lt;1 µm</p>	<p><b>Nusimep-7</b> <u>Ecart à la justesse</u> : 3 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <u>Incertitudes-types</u> : 7 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <u>Reproductibilité</u> (analyses de 7 particules) : 10 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p>

<b>Kappel et al. (2013)</b> [67]	<u>MC</u> : MC-ICP-SF-MS (Nu Instruments, Wrexham, UK)  <u>ns</u> : Laser UP-193 (ESI-NWR Division, USA)  <u>fs</u> : Laser Legend (IR) (Coherent Inc, USA)	Pas de repérage : ablation en ligne continue soit plusieurs particules ablatées durant chaque mesure	Particules de référence : 9073-01-B (uranium naturel), CRM U010 (~1 % <sup>235</sup> U) : Taille : 1-5 µm  Nusimep-7 (plusieurs isotopies) : Taille 0,33 µm en moyenne	<b>9073-01-B pour le rapport <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U :</b>  <u>Ecart à la justesse</u> : 0,5 % (PBP), 1 % (Intégration), 1,5 % (LRS) <u>Reproductibilité</u> (analyses de 118 particules) : 1,1 % (PBP), 1,5 % (Intégration), 2,3 % (LRS)  <b>Nusimep-7 (disque double déposition) pour le rapport <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U :</b>  <u>Ecart à la justesse</u> : -0,7 % (dépôt 1), -2,6 % (dépôt 2) <u>Incertitudes-types</u> : 12,2 % (dépôt 1), 3,0 % (dépôt 2)
<b>Hubert et al (2014)</b> [63]	<u>SC</u> : X-Series 2 (Thermo-Fischer Scientific, Allemagne)  <u>fs</u> : Alfamet IR (Novalase/Amplitude systems)	FT (réacteur Orphée, France) ou MEB/EDX (Philips-FEI XL30 ESEM, Pays-Bas)	Particules d'uranium naturel non certifiées en isotopie  Taille : 1-2 µm	<u>Ecart à la justesse</u> : +1,5 % pour <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U <u>Incertitudes-types</u> : 3,7 % pour <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U <u>Reproductibilité</u> (analyses de 9 particules) : 3,7 % pour <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U
<b>Claverie et al. (2016)</b> [69]	<u>MC</u> : "Nu plasma" MC-ICP-SF-MS (Nu Instruments, Wrexham, UK)  <u>fs</u> : Alfamet IR (Novalase/Amplitude systems)	Repérage par l'optique du laser	Particules d'uranium naturel non certifiées en isotopie mais déterminée par TIMS  Taille ~ 1 µm	<u>Ecart à la justesse</u> : 68,4 % pour <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U, -0,94 % pour <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U <u>Incertitudes-types</u> : 2,3-7,7 % pour <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U et 0,9-1,7 % pour <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U <u>Reproductibilité</u> (analyses de 39 particules) : 5,6 % pour <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U et 2,1 % pour <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U

<p><b>Donard et al. (2016)</b> [62]</p>	<p><u>SC</u> : Element XR ICP-SF-MS (Thermo-Fischer Scientific, Allemagne) <u>fs</u> : Lambda 3 (Novalase/Amplitude systems, France)</p>	<p>FT (réacteur Orphée, France) ou MEB/EDX (Philips-FEI XL30 ESEM, Pays-Bas)</p>	<p>Particules de référence : NBS U950a (uranium naturel), CRM U010 (~1 % <math>^{235}\text{U}</math>) Particules issues de frottis AIEA (contenant deux isotopies : faiblement enrichie et naturel) : isotopies déterminées par analyses TIMS Taille : 0,45-1,8 <math>\mu\text{m}</math></p>	<p><b>NBS U010 (méthode LRS)</b> <u>Ecart à la justesse</u> : +3 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, +1 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et +4 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <u>Incertitudes-types</u> : 2 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 1 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 1 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <u>Reproductibilité</u> (analyses de 16 particules) : 13 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 5 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 12 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <b>Frottis AIEA (méthode LRS)</b> <u>Ecart à la justesse</u> : -13- 29 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, -13- -18 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <u>Incertitudes-types</u> : 3-12 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 1-4 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 8-22 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math> <u>Reproductibilité</u> : 12 % pour <math>^{234}\text{U}/^{238}\text{U}</math>, 17 % pour <math>^{235}\text{U}/^{238}\text{U}</math> et 90 % pour <math>^{236}\text{U}/^{238}\text{U}</math></p>
---	--	--	--	--

---

#### I.4.4. Principales limitations du couplage pour l'analyse de microparticules d'uranium

Le couplage LA-ICP-MS présente quelques inconvénients qui limitent la reproductibilité des mesures isotopiques :

- la brièveté et l'instabilité des signaux. Les signaux produits par l'ablation de particules sont transitoires et courts (de moins d'une seconde à quelques secondes [61-63, 68, 69]). De plus, les signaux présentent des variations d'intensités importantes (plusieurs ordres de grandeur) très rapides (quelques ms) [62], qui se traduisent par l'apparition de « pics » (ou « spike ») de très courtes durées (inférieure à quelques dizaines de ms) [62]. Ces variations d'intensité dégradent fortement la justesse et la reproductibilité des mesures réalisées avec des ICP-MS simple-collection. L'utilisation d'un système multi-collection permet théoriquement d'atténuer ce phénomène par la mesure simultanée de tous les isotopes [19] ;
- les dépôts de débris d'ablation autour du cratère. Dans deux études [62, 63], les auteurs ont pu observer, à l'aide d'instruments différents (ICP-MS quadripolaire et laser fs-IR pour Hubert et al. [63] et ICP-MS à secteur électrostatique et laser fs-UV pour Donard et al. [62]), des dépôts de fragments d'ablation autour des cratères. Pour les deux types de laser, les pourcentages de la masse d'uranium déposées autour des cratères sont du même ordre de grandeur : respectivement de 2 à 4 % [63] et de 0,4 à 3,5 % [62]. Par ailleurs, dans les deux cas, aucune direction de dépôt préférentielle n'a été observée. Ce phénomène pourrait être particulièrement critique lorsque les particules ablatées sont proches et présentent des compositions isotopiques différentes les unes des autres.

### I.5. Instrumentation

Le choix des paramètres d'ablation laser est fondamental au regard de leur influence sur le résultat : efficacité d'ablation du matériau, rendement de mesure du couplage (nombre d'ions mesurés divisé par le nombre d'atomes présents dans la zone ablatée). Les différents instruments utilisés lors de cette étude seront présentés par la suite.

## I.5.1. Différentes manières de réaliser le couplage ablation laser – ICP-MS

### I.5.1.a. Couplages en plasma sec et en plasma humide

On distingue deux manières de réaliser le couplage :

- En « plasma sec », la sortie de la cellule d'ablation laser est directement reliée à l'entrée de l'ICP-MS [48] ;
- En plasma « humide » [75, 76], un solvant est ajouté à l'aérosol « sec » provenant du système d'ablation laser avant l'entrée de l'aérosol dans le plasma.

Quelques études [63, 69, 75] ont démontré que la robustesse du plasma, dans le cas d'un couplage avec un système d'ablation laser, est améliorée lorsqu'il est opéré en condition « humide ». En effet, le plasma a alors une meilleure tolérance aux brusques changements de quantité de matière introduite, appelées « effets de charge ». Or, en couplage avec un système d'ablation laser, les fragments d'ablation sont introduits pendant un laps de temps très courts (quelques secondes) [69, 75]. Toutefois, en valeur relative, la quantité de matière représentée par l'aérosol solide issu de l'ablation laser est faible par rapport à celle de l'aérosol liquide injectée continûment au sein du plasma. Ce dernier est donc peu affecté par l'arrivée des fragments d'ablation. Au contraire, avec un plasma « sec » pratiquement dépourvu d'éléments facilement ionisables comme l'oxygène et l'hydrogène, l'arrivée de l'aérosol solide produit une augmentation importante et très rapide de la concentration en éléments chimiques, ce qui peut fortement dégrader la capacité d'ionisation du plasma [77-79]. Il faut noter également que les fractionnements élémentaires et isotopiques peuvent être accentués lorsque la quantité de matière introduite provenant de l'échantillon est supérieure aux limites de la robustesse du plasma [80-82]. Cependant, lorsque le nombre d'ions issus de l'échantillon représente moins de 1 % du nombre total d'ions présents au sein du plasma, cet « effet de matrice » est négligeable [80]. Pour un plasma « semi-humide », produit par injection de vapeur d'eau via un module de désolvation, si l'on suppose que le flux d'aérosol liquide est d'environ  $1 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  soit  $1 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$  et que le flux d'aérosol solide est d'environ  $1 \text{ pg}\cdot\text{s}^{-1}$ , comme c'est le cas lors de l'ablation de particules micrométriques, alors on obtient un rapport des masses de  $10^{-9}$  entre l'aérosol solide et l'aérosol liquide. Les conditions sont donc optimales pour maintenir la stabilité du plasma lors des analyses.

De nombreux auteurs [69, 75, 77, 83] ont étudié l'influence des aérosols introduits (secs, humides, semi-humides avec utilisation d'un système de désolvation pour l'introduction de liquide) sur la robustesse et la stabilité des plasmas. Toutefois, il est ardu de comparer ces études exposant

des résultats contradictoires car les paramètres de fonctionnement des plasmas utilisés (puissance, débit de gaz, mode d'injection de l'aérosol, etc.) sont différents [77]. En effet, le rôle du solvant est double [77, 83-86] :

- une partie de l'énergie du plasma est utilisée pour la vaporisation et l'atomisation/ionisation de l'eau en régime « stationnaire ». La formation d'ions  $H^+$  dans le plasma produit en retour un accroissement de la densité des électrons, ce qui améliore la sensibilité [83, 84, 87]. L'hydrogène permet également d'accroître le transfert d'énergie dans le plasma. Certains auteurs [55, 88] préconisent notamment d'introduire de l'hydrogène gazeux dans le plasma à la place de l'eau ;
- lorsque le temps de résidence dans le plasma est suffisamment long, les molécules d'eau et les ions  $H^+$  formés contribuent à une augmentation locale de la conductivité thermique et de l'efficacité du transfert de chaleur [83, 85].

Ainsi, l'ajout d'une quantité modérée d'eau dans le plasma augmente la résistance du plasma contre un déséquilibre induit par l'arrivée brutale des fragments d'ablation et entraîne une augmentation de la température du plasma [63, 69].

Toutefois, l'ajout d'eau augmente les risques de contamination par apport des impuretés contenues dans la solution [63], ainsi que le risque d'interférences polyatomiques dues à la formation d'oxydes ou d'hydroxydes [56, 63, 69, 75]. L'influence des interférences polyatomiques peut être réduite en utilisant un système de désolvatation. En effet, le pourcentage de formation d'oxydes et d'hydroxydes peut être réduit d'un facteur 10 en ICP-MS avec une introduction liquide avec ou sans désolvateur.

### **I.5.1.b. Influence des paramètres du système d'ablation laser**

Depuis les premiers couplages ablation laser – ICP-MS dans les années 1980, de nombreuses études [77, 89-92] ont mis en évidence l'importance et l'influence des paramètres d'ablation laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, etc.) sur les performances analytiques des couplages comme la reproductibilité et la justesse dans le cas des mesures de rapports isotopiques, ainsi que le fractionnement élémentaire pour les mesures de teneurs en éléments chimiques. Les effets de ces paramètres sont étudiés dans les paragraphes suivants.

### *1.5.1.b.i. Le gaz de transport (« carrier gaz »)*

Le choix du gaz de transport des fragments d'ablation de la cellule à l'ICP est important car il influence l'efficacité de transport et les conditions d'ionisation du plasma. Toutefois, d'autres gaz (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Xe) peuvent être ajoutés à l'argon de l'ICP afin de réduire les limites de détection, les effets de matrice ou les interférences [93, 94]. Plusieurs auteurs [93, 95] ont ainsi démontré que l'ajout d'azote au gaz de transport améliore le signal pour les éléments de masse élevée.

Deux gaz de transport sont généralement utilisés : l'hélium [96, 97] et l'argon [48, 98]. Plusieurs études, effectuées avec des lasers nanosecondes, ont démontré que l'utilisation de l'hélium donne de meilleurs résultats. En effet, on a pu observer une réduction de la quantité de matière redéposée autour des cratères d'ablation ainsi qu'une augmentation de l'intensité du signal ICP-MS [96, 97]. Plusieurs auteurs [96, 97, 99] ont montré que ces améliorations sont dues aux phénomènes suivants :

- la conductivité élevée de l'hélium permet de réduire la température du plasma en surface de l'échantillon par rapport à l'argon [99]. La phase de croissance des particules par condensation est limitée et des particules en moyenne plus fines sont formées et transportées vers le plasma ICP [80, 101, 102]. Or, les fragments d'ablation plus petits sont mieux dissociés dans le plasma, ce qui a un effet bénéfique sur la sensibilité. De plus, l'efficacité de transport est meilleure pour les aérosols de plus petites tailles [99] ;
- l'hélium a une densité plus faible que l'argon [96, 103] ce qui permet de réduire la quantité de matière redéposée. En effet, plus la densité du gaz présent dans la cellule d'ablation est élevée, plus les particules présentes dans le panache formé par l'interaction laser/matière sont redirigées vers la surface de l'échantillon ;
- enfin, l'ajout d'hélium permet d'améliorer le temps de rinçage de la cellule d'ablation.

### *1.5.1.b.ii. La longueur d'onde du laser*

La longueur d'onde utilisée est un paramètre fondamental lors de l'interaction entre le faisceau laser et la matière. En effet, la longueur d'onde détermine la pénétration du faisceau et la quantité de matière ablatée. De nombreuses études [57, 59, 90, 104] ont concerné l'influence des différentes longueurs d'onde sur l'interaction entre le laser et l'échantillon pour des systèmes d'ablation nanosecondes. Ces études montrent que l'utilisation de longueurs d'ondes plus courtes (dans l'UV par rapport au visible et à l'infrarouge) améliore cette interaction et produit des fragments d'ablation plus petits (diamètre < 150 nm) [105], notamment pour des matériaux transparents [105], grâce à une plus

faible pénétration en profondeur du faisceau. En outre, les longueurs d'ondes les plus courtes présentent des énergies photoniques plus importantes, ce qui permet de briser plus efficacement les liens entre les atomes d'un solide et de mieux les ioniser [51]. A titre de comparaison, l'énergie d'un photon est de 5,83 eV à la longueur d'onde de 213 nm et de 7,90 eV à la longueur d'onde de 157 nm. Ainsi, les particules formées sont plus aisément ionisées dans l'ICP et le signal produit est plus stable. L'ensemble de ces modifications accroît la justesse et la reproductibilité des analyses [105, 106].

### *1.5.1.b.iii. La fluence*

La fluence, ou densité surfacique d'énergie à la surface de l'échantillon, exprimée en  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , est déterminante lors de l'analyse par ablation laser car elle impacte considérablement le fractionnement élémentaire et la quantité de matière ablatée [55, 89, 107]. Si la fluence est trop faible, le matériau n'est pas ablaté. Le seuil d'ablation est défini comme la plus faible valeur de fluence pour laquelle l'ablation se produit.

Dès que le seuil d'ablation est dépassé, le signal ICP-MS mesuré est proportionnel à la fluence [108]. Deux régimes d'ablation sont distingués pour des lasers femtosecondes [108]. Le premier, survenant pour les faibles fluences, est caractérisé par des signaux ICP-MS faibles car la densité d'électrons fournie est trop faible pour que le transfert d'énergie ait lieu efficacement. Le second régime apparaît pour des fluences plus élevées. La densité des électrons est alors suffisamment élevée pour permettre leur diffusion ainsi que l'augmentation du taux d'ablation de l'échantillon [55, 108]. Pour ces deux régimes, un processus d'ablation différent est associé : la vaporisation domine à faible fluence alors que l'éclatement devient prépondérant à forte fluence [109-111].

Bien que certains travaux semblent démontrer le contraire [55, 69, 112], il est généralement admis que la taille des fragments d'ablation varie également en fonction de la fluence. Néanmoins, les études réalisées sur ce thème n'utilisent pas les mêmes instruments et concernent des matériaux différents. De plus, il est particulièrement difficile de déterminer spécifiquement l'influence de ce paramètre sur la distribution de taille en ce qui concerne le fractionnement élémentaire. Toutefois, pour l'ablation des verres, il a été démontré que l'utilisation d'une fluence élevée ( $> 5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) permettrait d'obtenir une ablation stœchiométrique [51, 113] mais augmentait la probabilité de formation de fragments plus volumineux [74, 114]. L'effet de la fluence sur le fractionnement est également plus important lorsque la longueur d'onde augmente [115]. Enfin, dans le cas d'une ablation prolongée en un seul point, pratiquée par exemple pour réaliser des profils en profondeur, la valeur

de la fluence diminue au fur et à mesure de la formation du cratère à cause de la défocalisation du faisceau [51, 90]. Ce phénomène est principalement observé pour des faisceaux gaussiens.

### I.5.2. Système d'ablation laser

Le système d'ablation laser utilisé lors de cette thèse, nommé LSX-213 G2+, est commercialisé par CETAC technologies, Omaha, NE, Etats-Unis. La source laser est constituée d'un amplificateur solide de type Nd :YAG (grenat à base d'yttrium-aluminium dopé au néodyme). Le laser produit une longueur d'onde fondamentale à 1064 nm qui est ensuite quintuplée afin d'atteindre la longueur d'onde de 213 nm utilisée pour ablater les échantillons. Ainsi, le faisceau laser produit présente un profil en énergie uniforme quelle que soit la taille du faisceau utilisé et permet d'obtenir des cratères à fonds plats. Enfin, la durée d'impulsion du faisceau est d'environ 5 ns, selon les données du fournisseur [116]. Toutefois, Guillon et al. [105] ont constaté que le profil en énergie n'est pas totalement uniforme et qu'il présente plutôt une distribution gaussienne.

### I.5.3. Les systèmes ICP-MS

#### I.5.3.a. Les différents types d'ICP-MS

Tous les spectromètres de masse utilisés (TIMS, SIMS ou ICP-MS) sont constitués de quatre parties : i) la source d'ions dans laquelle les ions sont produits ; ii) le système d'extraction et de focalisation des ions ; iii) l'analyseur dans lequel les ions sont séparés les uns des autres en fonction de leur rapport masse sur charge  $m/z$  ; iv) le système de détection qui convertit les ions en signal électrique mesurable [117]. Dans le cas des ICP-MS, trois types d'analyseurs sont utilisés :

- les filtres quadripolaires [117-120] consistent en quatre barreaux métalliques et cylindriques parallèles (quadripôle) entre lesquels circule le flux d'ions. Les différents champs électriques produits par les barreaux permettent le passage des seuls ions qui présentent le rapport  $m/z$  sélectionné, tandis que les autres ions sont éjectés du quadripôle ;
- les analyseurs à temps de vol sont basés sur le principe suivant : tous les ions, provenant d'une seule extraction, sont d'abord accélérés avec la même énergie cinétique, puis les ions accélérés sont introduits dans un tube de vol. La vitesse de parcours des ions, et

par conséquent la durée mise par les ions pour traverser le tube de vol, ne dépend que du rapport  $m/z$  de l'ion. Pour une même distance source - détecteur, la durée de parcours des ions sera plus rapide pour les ions légers que pour les ions les plus lourds. Ainsi, en enregistrant continuellement et très rapidement les signaux provenant des ions arrivant à la fin du tube de vol, il est possible d'obtenir le spectre de masse complet d'une seule extraction [117, 121, 122]. Un ICP-TOF-MS a été utilisé durant cette thèse. Son fonctionnement est décrit dans le [chapitre IV](#) ;

- les spectromètres de masse à double focalisation, comme ceux utilisés durant cette thèse, dont le principe de fonctionnement est détaillé dans le paragraphe [I.5.3.b.iii](#).

### I.5.3.b. ICP-SF-MS/MC « Neptune Plus »

Au cours de cette étude, nous avons principalement utilisé un ICP-MS à double focalisation équipé d'un système de multi-collection ("Neptune Plus", Thermo Fischer Scientific, Brême, Allemagne) [123]. Les différentes parties de l'instrument sont illustrées dans la Figure 4 et sont ensuite décrites dans les paragraphes suivants.

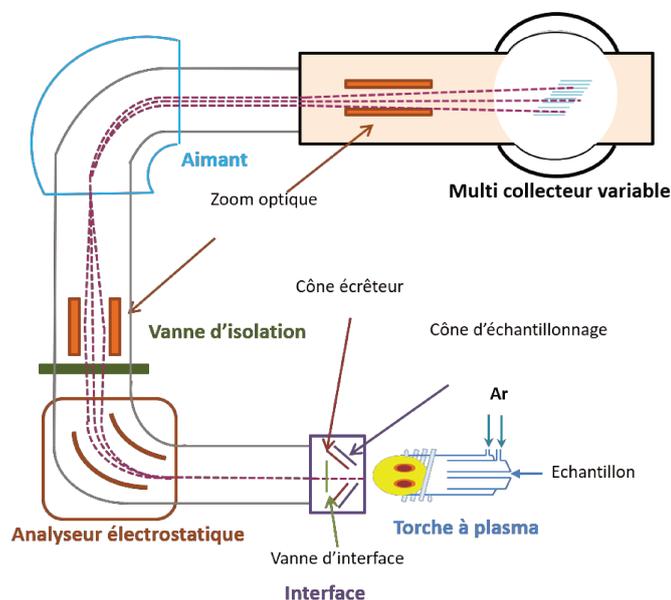


Figure 4. Schéma de l'ICP-MS multi-collection Neptune Plus

### *1.5.3.b.i. Système d'introduction et torche à plasma*

Les différents systèmes d'introduction utilisés pour le couplage LA-ICP-MS sont décrits dans le paragraphe **1.5.3.a**. Dans le cas de l'analyse d'échantillons liquides, les solutions sont introduites dans le plasma sous la forme d'un aérosol de fines gouttelettes créé par un nébuliseur. La sensibilité de l'instrument est améliorée grâce à un désolvateur (comme l'Apex ou l'Aridus) qui diminue la taille de l'aérosol produit par le nébuliseur. Un flux d'azote supplémentaire ( $\sim 4$  à  $8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) permet d'accroître encore la sensibilité.

L'aérosol formé est ensuite entraîné par le flux d'argon pour être introduit dans le plasma à l'aide d'un injecteur. L'ionisation par plasma radiofréquence (RF) est l'un des avantages de l'ICP-MS. Ce plasma est un gaz partiellement ionisé mais électriquement neutre au niveau macroscopique. En effet, ce milieu permet l'ionisation quasi-complète de plus de 80 % des éléments du tableau périodique [30]. Le plasma est formé à l'intérieur d'une torche composée de trois tubes de quartz concentriques entourés d'une spire d'induction reliée à un générateur RF d'une fréquence de 27,12 MHz. Le champ magnétique à l'intérieur des spires permet, grâce au phénomène de couplage inductif, d'ioniser le flux d'argon passant par la torche et de maintenir la température du plasma à environ  $8000^\circ\text{C}$  [121].

### *1.5.3.b.ii. Système d'extraction et de focalisation*

Après que l'échantillon a été vaporisé, atomisé puis ionisé dans le plasma, les ions sont transmis à l'analyseur via une série de cônes qui assurent la transition d'un milieu à pression atmosphérique vers le vide secondaire de l'analyseur [124]. Cette interface est délimitée par deux cônes percés d'un orifice : le cône d'échantillonnage en premier lieu puis le cône d'écrêtage en second lieu. Le premier sert à prélever les ions dans le plasma et le second, dont le diamètre de l'orifice est plus petit, permet de prélever le centre du jet supersonique créé par l'introduction du plasma dans l'interface [125].

Après être passé à travers les cônes, le faisceau d'ions traverse un système de lentilles ioniques qui accélèrent les ions jusqu'à une énergie cinétique de 10 keV et focalisent le faisceau afin de maximiser la transmission des ions vers l'analyseur [126].

### *1.5.3.b.iii. Analyseur*

Le "Neptune Plus" est un ICP-MS à double focalisation en configuration de Nier-Johnson, c'est-à-dire que l'analyseur est constitué d'un secteur électrostatique puis d'un secteur magnétique [123].

La double focalisation permet de sélectionner successivement les ions selon leur énergie cinétique (par le secteur électrostatique) puis leur rapport  $m/z$  (par le secteur magnétique). Le secteur électrostatique est composé de deux plaques métalliques incurvées. Ces dernières sont soumises à des potentiels de signes opposés qui créent un champ électrostatique entre les deux plaques. Le secteur magnétique est un électroaimant qui permet la dispersion spatiale des ions selon leur rapport  $m/z$  grâce à l'utilisation d'un champ électromagnétique perpendiculaire au faisceau d'ions.

### *1.5.3.b.iv. Système de détection*

Le système multi-collection du "Neptune Plus" se compose de dix cages de Faraday, une cage centrale fixe entourée de quatre cages mobiles pour les masses supérieures et quatre cages pour les masses inférieures et une cage fixe supplémentaire en position basse. Le système de détection comprend également cinq multiplicateurs d'électrons secondaires (SEM : *Secondary Electrons Multiplier*) à dynodes discrètes dont un en position centrale et quatre en position basse.

Le principe de fonctionnement d'une cage de Faraday est basé sur celui d'un circuit RC (Résistance, Condensateur). En atteignant le fond de la cage, les ions se déchargent en créant un courant de neutralisation. Le courant créé étant faible, il est nécessaire d'utiliser une résistance de très grande valeur pour l'amplifier, généralement de  $10^{11}$  ohms [30, 127]. Les cages de Faraday présentent de nombreux avantages : i) une très grande gamme dynamique de mesure, ii) une excellente linéarité et iii) une excellente stabilité du gain. Cependant, ces détecteurs présentent aussi quelques inconvénients. Le premier réside dans son incapacité à détecter des signaux très faibles, inférieurs à 50 mV lorsque l'amplificateur de la cage de Faraday présente une résistance de  $10^{11}$  ohms. L'accroissement de la résistance du système permet d'amplifier davantage le signal mesuré et donc de détecter des flux d'ions plus faibles. Il existe notamment des résistances de  $10^{12}$  et de  $10^{13}$  ohms. Ces systèmes sont de plus en plus utilisés pour les mesures en voie liquide, mais ne sont pas adaptés à la mesure des signaux transitoires. En effet, le deuxième inconvénient des cages de Faraday est leur temps de réponse qui correspond à la constante de temps du circuit RC ( $\tau$ ). Il est nécessaire que ces temps de réponse, qui varient d'un détecteur à l'autre, soient connus et corrigés de manière appropriée car ils sont susceptibles de produire des biais sur les mesures de rapports isotopiques lors de l'acquisition de signaux transitoires [128, 129]. Ces temps de réponse augmentent avec la résistance de l'amplificateur lié à la cage de Faraday. Ils sont respectivement d'environ 100 ms et 200 ms pour les amplificateurs de  $10^{11}$  ohms et de  $10^{12}$  ohms.

Les SEM sont des détecteurs basés sur le comptage d'ions [121]. Ils sont beaucoup mieux adaptés que les cages de Faraday à la mesure des faibles signaux. Le comptage comporte deux étapes : la conversion des ions en électrons et leur multiplication. Les détecteurs sont constitués d'une série de dynodes. Lorsqu'un ion impacte une dynode, des électrons secondaires sont produits. Ces derniers impactent la dynode suivante, générant en fin de chaîne un grand nombre d'électrons secondaires capturés par une électrode de sortie. L'utilisation de ce type de détecteur présente cependant plusieurs inconvénients :

- La non-linéarité du compteur d'ions à partir d'un taux de comptage donné. En effet, le rendement de mesure, ou « gain », d'un détecteur peut ne pas être constant sur l'ensemble de la gamme de mesures : au-delà d'un taux de comptage, généralement très élevé (entre  $10^5$  et  $10^6$  coups·s<sup>-1</sup>), le rendement de mesure peut diminuer de manière significative [130] ;
- Le temps mort, qui est l'intervalle de temps entre le moment où un ion frappe le détecteur et le moment où cet ion est comptabilisé. Il s'agit d'un temps d'indisponibilité du détecteur, pendant lequel aucun autre ion ne peut être détecté. Le temps mort est corrigé mathématiquement à l'aide d'une constante. Cependant, une inexactitude dans la détermination de la valeur de cette constante peut produire une surestimation ou une sous-estimation du taux de comptage [131] ;
- la saturation des détecteurs, atteinte lorsque le taux de comptage dépasse la gamme dynamique du compteur. Ce phénomène peut entraîner une sous-estimation du taux de comptage [132] ;
- la calibration. Les détecteurs ne présentent pas tous le même rendement de mesure. Il est donc nécessaire d'effectuer une calibration croisée par rapport à une cage de Faraday prise comme référence afin d'éviter une sous- ou une surestimation du taux de comptage.

### I.5.3.c. ICP-SF-MS « Element XR »

Le second ICP-MS utilisé lors de cette étude est un ICP-MS simple-collection à double focalisation, nommé « Element XR » qui est commercialisé par la société Thermo Fischer Scientific. Le système d'introduction est identique à celui du "Neptune Plus". Néanmoins, le dispositif de double focalisation de l'Element XR est en géométrie Nier-Johnson inversée, c'est-à-dire que le secteur électrostatique se situe après le secteur magnétique. L'Element XR est un instrument mono-collecteur : les différents

signaux isotopiques sont mesurés de façon séquentielle avec un seul détecteur. Toutefois, afin d'augmenter la gamme de comptage, le système de détection de l'Element XR comprend un SEM et une cage de Faraday. Ainsi, selon l'intensité des signaux, le flux d'ions est dirigé vers l'un ou l'autre des détecteurs.

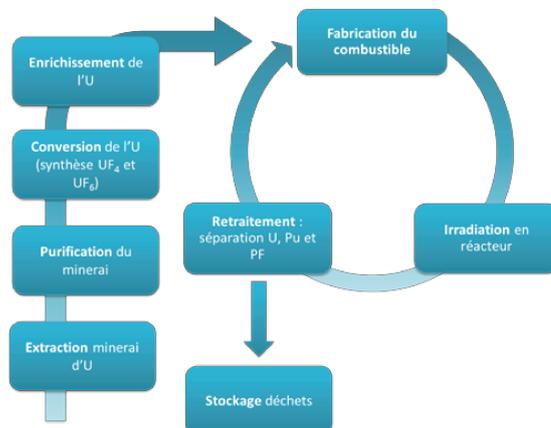
## I.6. Bilan du chapitre

Ce premier chapitre a permis de présenter le contexte de cette étude et les instruments utilisés. L'analyse isotopique de particules d'uranium, ou « analyse particulaire », est importante pour les programmes de non-prolifération nucléaire et de surveillance environnementale des installations nucléaires.

Deux méthodes de référence sont couramment utilisées par les quelques laboratoires spécialisés qui pratiquent les analyses particulières : traces de fission – spectrométrie de masse à thermo-ionisation (FT-TIMS) et spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS). Toutefois, ces deux méthodes présentent quelques limitations. Ainsi, avec la technique FT-TIMS, les analyses sont longues (irradiation, micro-prélèvements, etc.) et le rendement de mesure des TIMS est relativement faible ( $10^{-3}$  à  $10^{-5}$ ). Les SIMS présentent des rendements de mesure très élevés (environ  $10^{-2}$ ) tandis que les durées des analyses sont beaucoup plus courtes. Néanmoins, la justesse et la reproductibilité des analyses isotopiques, principalement pour les isotopes mineurs, peuvent être affectées par des interférences polyatomiques. De même, les particules doivent être déposées sur un matériau conducteur et plan.

Ainsi, grâce à la facilité de mise en œuvre et la résolution micrométrique de l'échantillonnage par ablation laser et à la sensibilité des appareils d'ICP-MS, le couplage entre les deux systèmes présente plusieurs atouts pour l'analyse particulaire. Cependant, les signaux produits par l'ablation laser sont extrêmement irréguliers ce qui limite les performances analytiques (en terme de justesse et de reproductibilité) des analyses particulières réalisées par couplage LA-ICP-MS décrites dans la littérature. Les performances restent notamment inférieures à celles obtenues par SIMS. Le développement d'une méthode permettant d'atteindre le même niveau de performance constitue donc l'un des objectifs principaux de ce travail.

## Fiche résumé du chapitre I



**Analyse particulaire** : caractérisation de la composition isotopique de particules de matière nucléaire prélevées au sein d'une installation nucléaire.

### **FT-TIMS**

- 😊 Incertitudes sur les rapports isotopiques faibles
- 😊 Peu d'interférences poly-atomiques
- 😞 Méthode de préparation des échantillons
- 😞 Rendement d'ionisation de l'uranium faible

### **SIMS**

- 😊 Technique de repérage intégrée à l'instrument
- 😊 Sensibilité élevée
- 😞 Interférences poly-atomiques
- 😞 Nécessité que les particules soient déposées sur des supports conducteurs et plans

### **LA-ICP-MS**

- 😊 Efficacité de mesure élevée
- 😊 Moins d'interférences poly-atomiques qu'en SIMS
- 😞 Brièveté et instabilité des signaux

## I.7. Références

- [1] The chemistry of the actinide and transactinide elements, volume 1, 3<sup>rd</sup> Edition, L. R. Morss, N. M. Edelstein and J. Fuger (Editors), Springer, 2006
- [2] D. Willingham, B. E. Naes, K. A. Burns and B.D. Reid, Secondary ion mass spectrometry signatures for verifying declarations of fissile-material production, *Appl. Radiat. Isot.*, 2015, **97**, 125-129
- [3] E. Kuhn, D. Fisher and M. Ryjinski, Environmental sampling for IAEA safeguards: a five year review, IAEA-SM-367/10/01, 2001
- [4] I. Dublineau, S. Grison, C. Baudelin, N. Dudoignon, M. Souidi, C. Marquette, F. Paquet, J. Aigueperse and P. Gourmelon, Absorption of uranium through the entire gastrointestinal tract of the rat, *Int. J. Radia. Bio.*, 2005, **81 (6)**, 473-482
- [5] J. R. Cooper, G. N. Stradling, H. Smith and S. E. Ham, The behavior of uranium-233 oxide and uranyl-233 nitrate in rats, *Int. J. Radia. Bio. related studies in phys., chem., med.*, 1982, **41 (4)**, 421-433
- [6] F. Paquet, P. Houpert, E. Blanchardon, O. Delissen, C. Maubert, B. Dhieux, A. M. Moreels, S. Frelon and P. Gourmelon, Accumulation and distribution of uranium in rats after chronic exposure by ingestion, *Health Phys.*, 2006, **90 (2)**, 139-147
- [7] M. E. Wrenn, P. W. Durbin, B. Howard, J. Lipsztein, J. Rundo, E. T. Still and D. L. Willis, Metabolism of ingested U and Ra, *Health Phys.*, 1985, **48 (5)**, 601-633
- [8] N.S. Lloyd, R.R. Parrish, M.S.A. Horstwood, S.R.N. Chenery, Precise and accurate isotopic analysis of microscopic uranium-oxide grains using LA-MC-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 752-758
- [9] L. Leonardo, B. P. Mazzilli, S. R. Damatto, M. Saiki, S. M. Barros de Oliveira, Assessment of atmospheric pollution in the vicinity of a tin and lead industry using lichen species *Canoparmelia texana*, *J. Environ. Radioact.*, 2011, **102**, 906-910
- [10] A. Bleise, P.R. Danesi, W. Burkart, Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview, *J. Environ. Radioact.*, 2003, **64**, 93-112
- [11] S.F. Boulyga, T. Prohaska, Determining the isotopic compositions of uranium and fission products in radioactive environmental microsamples using laser ablation ICP-MS with multiple ion counters, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, **390**, 531-539
- [12] T. Sawidis, G. Heinrich, M.K. Chettri, Cesium-137 monitoring using lichens from Macedonia, northern Greece, *Can. J. Bota.*, 1997, **75 (12)**, 2216-2223
- [13] J.E. Sloof, B.T. Wolterbeek, Lichens as biomonitors for radiocesium following the Chernobyl accident, *J. Envir. Radioact.*, 1992, **16 (3)**, 229-242

- [14] H. Jaegler, F. Pointurier, Y. Onda, A. Hubert, J. P. Laceby, M. Cirella, O. Evrard, Plutonium isotopic signatures in soils and their variation (2011-2014) in sediment transiting a coastal river in the Fukushima Prefecture, Japan, *Enviro. Poll.*, 2018, **240**, 167-176
- [15] H. Kato, Y. Onda and T. Gomi, Interception of the Fukushima reactor accident-derived <sup>137</sup>Cs, <sup>134</sup>Cs and <sup>131</sup>I by coniferous forest canopies, *Geophy. Research Letters*, 2012, **39**, L20403
- [16] W. Yang, and L. Guo, Depositional fluxes and residence time of atmospheric radioiodine (<sup>131</sup>I) from the Fukushima accident, *J. Environ. Radioact.*, 2012, **113**, 32–36
- [17] R. Zeisler, D.L. Donohue, Application of radioanalytical techniques to nuclear safeguards and the measurement of environmental radioactivity, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1995, **194**, 229-235
- [18] D.L. Donohue, Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis, *J. Alloys. Compd.*, 1998, **271-273**, 11-18
- [19] Z. Varga, Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the isotopic analysis of single uranium particles, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **625**, 1-7
- [20] O. Stetzer, M. Betti, J. Geel, N. Erdmann, J.-V. Kratz, R. Schenkel, N. Trautmann, Determination of the <sup>235</sup>U content in uranium oxide particles by fission track analysis, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A*, 2004, **525**, 582–592
- [21] F. Esaka, K. Watanabe, H. Fukuyama, T. Onodera, K.T. Esaka, M. Magara, S. Sakurai, S. Usuda, Efficient isotope ratio analysis of uranium particles in swipe samples by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and secondary ion mass spectrometry, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2004, **41**, 1027–1032
- [22] C.G. Lee, K. Iguchi, F. Esaka, M. Magara, S. Sakurai, K. Watanabe, S. Usuda, Influence of uranium enrichment on the etching rate of polycarbonate fission track detector containing uranium particles, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, 2006, **245**, 440–444.
- [23] F. Esaka, M. Magara, D. Suzuki, Y. Miyamoto, C.G. Lee, T. Kimura, Isotope ratio analysis of individual sub-micrometer plutonium particles with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta*, 2010, **83**, 569–573
- [24] M. Kraiem, K. Mayer, T. Gouder, A. Seibert, T. Wiss, H. Thiele, J.-P. Hiernaut. Experimental investigation of the ionization mechanisms of uranium in thermal ionization mass spectrometry in the presence of carbon. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 289, 108-118
- [25] J.-H. Park, S. Park, K. Song, Isotopic analysis of NUSIMEP-6 uranium particles using SEM-TIMS, *Mass Spectrom. Lett.*, 2013, **4**, 51–54
- [26] P. C. Kalsi, A. Ramaswami, and V. K. Manchanda, Solid State nuclear track detectors and their applications. Report, 2005
- [27] D. Suzuki, Y. Saito-Kokubu, S. Sakurai, C.-G. Lee, M. Magara, K. Iguchi, T. Kimura, A new method for isotope ratio measurement of uranium in trace amount by thermal ionization mass spectrometry: The continuous heating method, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2010, **294**, 23-27

- [28] M. Kraiem, S. richter, H. Kühn, Y. Aregbe, Development of an improved method to perform single particle analysis by TIMS for nuclear safeguards, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **688**, 1-7
- [29] M. Kraiem, S. richter, H. Kühn, E. A. Stefaniak, G. Kerckhove, J. Truyens, and Y. Aregbe, Investigation of uranium isotopic signatures in real-life particles from a nuclear facility by thermal ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 3011-3016
- [30] F. Chartier, H. Isnard, A. Nonell, Analyses isotopiques par spectrométrie de masse – Méthodes et applications, *Tech. Ingénieur*, 2014
- [31] J.-H. Park, E.-J. Choi, Simultaneous determination of the quantity and isotopic ratios of uranium in individual micro-particles by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS), *Talanta*, 2016, **160**, 600-606
- [32] J.-H. Park, K. Jeong, Experimental evaluation of the detection methods of thermal ionization mass spectrometry for isotopic analysis of ultra-trace level uranium, *Microchem. J.*, 2018, **137**, 334-341
- [33] M.L. Pacholski, N. Winograd, Imaging with mass spectrometry, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2977-3005
- [34] L. Desgranges, B. Pasquet, Ch. Valot, I. Rourre, SIMS characterisation of actinide isotopes in irradiated nuclear fuel, *J. Nucl. Mat.*, 2009, **385**, 99-102
- [35] D. Willingham, B. E. Naes, K. A. Burns, B. D. Reid, Secondary ion mass spectrometry signatures for verifying declarations of fissile-material production, *Appl. Radia. Iso.*, 2015, **97**, 125-129
- [36] Y. Ranebo, P. M. L. Hedberg, M. J. Whitehouse, K. Ingeneri and S. Littmann, Improved isotopic SIMS measurements of uranium particles for nuclear safeguards purposes, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 277-287
- [37] P. M. L. Hedberg, P. Peres, J. B. Cliff, F. Rabemananjara, S. Littmann, H. Thiele, C. Vincent and N. Albert, Improved particle location and isotopic screening measurements of sub-micron sized particles by Secondary Ion Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 406-413
- [38] P. Peres, P. M. L. Hedberg, S. Walton, N. Montgomery, J. B. Cliff, F. Rabemananjara and M. Schuhmacher, Nuclear safeguards applications using LG-SIMS with automated screening capabilities, *Surf. Int. Anal.*, 2013, **45**, 561-565
- [39] P. M. L. Hedberg, P. Peres, F. Fernandes, and L. Renaud, Multiple ion counting measurement strategies by SIMS – a case study from nuclear safeguards and forensics, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 2516-2524
- [40] G. Tamborini, M. Betti, V. Forcina, T. Hiernaut, B. Giovannone, L. Koch, Application of secondary ion mass spectrometry to the identification of single particles of uranium and their isotopic measurement, *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, **53**, 1289-1302
- [41] F. Esaka, K.T. Esaka, C.G. Lee, M. Magara, S. Sakurai, S. Usada, K. Watanabe, Particle isolation for analysis of uranium minor isotopes in individual particles by secondary ion mass spectrometry, *Talanta*, 2007, **71**, 1011-1015

- [42] P. M. L. Hedberg, P. Peres and F. Fernandes, N. Albert and C. Vincent, Latest improvements in isotopic uranium particle analysis by large geometry-secondary ion mass spectrometry for nuclear safeguards purposes, *J. Vac. Sci. Techn. B*, 2018, **36**, 03F108
- [43] J. Park, T. H. Kim, C.-G. Lee, S. H. Lim, S. H. Han, A simple correction method for isobaric interferences induced by lead during uranium isotope analysis using secondary ion mass spectrometry, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2018, **316**, 1273-1280
- [44] F. Esaka, C.-G. Lee, M. Magara, T. Kimura, Fission track-secondary ion mass spectrometry as a tool for detecting the isotopic signature of individual uranium containing particles, *Anal. Chim. Acta*, 2012, **721**, 122-128
- [45] F. Esaka, D. Suzuki, T. Yomogida, M. Magara, Application of automated particle screening for effective analysis of individual uranium particles by thermal ionization mass spectrometry, *Anal. Methods*, 2016, **8(7)**, 1543–1548
- [64] K.T. Esaka, F. Esaka, J. Inagawa, K. Iguchi, C.G. Lee, S. Sakurai, K. Watanabe, S. Usuda, Application of fission track technique for the analysis of individual particles containing uranium in safeguard swipe samples, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**, 915-916
- [47] D.S. Simons and J. D. Fassett, Measurement of uranium-236 in particles by secondary ion mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 393
- [48] A.L. Gray, Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry, *Analyst*, 1985, **110**, 551-556
- [49] Arrowsmith and S. K. Hughes, Entrainment and transport of laser ablated plumes for subsequent elemental analysis, *Appl. Spectro.*, 1988, **42**, 1231-1239
- [50] J. Koch and D. Günther, Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Appl. Spectro.*, 2011, **65(5)**, 155A-162A
- [51] R. E. Russo, X. mao, H. Liu, J. Gonzalez, S. S. Mao, Laser ablation in analytical chemistry – a review, *Talanta*, 2002, **57**, 425-451
- [52] T. D. Yokoyama, T. Suzuki, Y. Kon and T. Hirata, Determination of rare earth element abundance and U-Pb age of zircons using multispot laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 8892-8899
- [53] M. Resano, P. Marzo, J. Pérez-Arantegui, M. Aramendía, C. Cloquet and F. Vanhaecke, Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of lead isotope ratios in ancient glazed ceramics for discriminating purposes, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, **23**, 1182-1191
- [54] P. Dewalle, J. Vendel, J.-M. Weulersse, P. Hervé and G. Decobert, Influence of carrier gas flow rate, laser repetition, and fluence on the size distribution and number of nanoparticles generated per laser shot during paint laser ablation, *Aero. Sci. Tech.*, 2011, **45**, 1429
- [55] M. Guillong and C. A. Heinrich, Sensitivity enhancement in laser ablation ICP-MS using small amounts of hydrogen in the carrier gas, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 1488-1494

- [56] H. R. Kuhn and D. Günther, Laser ablation-ICP-MS: Particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 1158-1164
- [57] B. Hattendorf, C. Latkoczy, D. Günther, Laser Ablation-ICPMS, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 341A-347A
- [58] R. S. Houk, Mass spectrometry of inductively coupled plasmas, *Anal. Chem.*, 1986, **58(1)**, 97A-105A
- [59] I. Horn, M. Guillon, D. Günther, Wavelength dependent ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles – implications for LA-ICP-MS, *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **182**, 91-102
- [60] U. Schaltegger, A. K. Schmitt, M. S. A. Horstwood, U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities, *Chem. Geo.*, 2015, **402**, 89-110
- [61] F. Pointurier, A.-C. Pottin, A. Hubert, Application of nanosecond-UV laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the isotopic analysis of single submicrometer-size uranium particles, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 7841-7848
- [62] A. Donard, F. Pointurier, A.-C. Pottin, A. Hubert, C. Pécheyran, Determination of isotopic composition of micrometric uranium particles by UV femtosecond laser ablation coupled with sector-field single-collector ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 96-106
- [63] A. Hubert, F. Claverie, C. Pécheyran, F. Pointurier, Measurement of the isotopic composition of uranium micrometer-size particles by femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 2014, **93**, 56-60
- [64] <https://www.eag.com/techniques/mass-spec/secondary-ion-mass-spectrometry-sims/>
- [65] L. Lobo, R. Pereiro, B. Fernández, Opportunities and challenges of isotopic analysis by laser ablation ICP-MS in biological studies, *Trends Anal. Chem.*, 2018, **105**, 380-390
- [66] S. Kappel, S.F. Boulyga, T. Prohaska, Direct uranium isotope ratio of single micrometer-sized glass particles, *J. Environ. Radio.*, 2012, **113**, 8-15
- [67] S. Kappel, S.F. Boulyga, L. Dorta, D. Günther, B. Hattendorf, D. Koffler, G. Laaha, F. Leisch, T. Prohaska, Evaluation strategies for isotope ratio measurements of single particles by LA-MC-ICPMS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 2943-2955
- [68] F. Pointurier, A. Hubert, A.-C. Pottin, Performance of laser ablation: quadrupole-based ICP-MS coupling for the analysis of single micrometric uranium particles, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, **296**, 609-616
- [69] F. Claverie, A. Hubert, S. Berail, A. Donard, F. Pointurier, C. Pécheyran, Improving precision and accuracy of isotope ratios from short transient laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry signals: application to micrometer-size uranium particles, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 4375-4382

- [70] J.-C. Müller, J. Lichtmannegger, H. Zischka, M. Sperling, U. Krast, High spatial resolution LA-ICP-MS demonstrates massive liver copper depletion in Wilson disease rats upon Methanobactin treatment, *J. Trace Elem. Med. Bio.*, 2018, **49**, 119-127
- [71] J. Kosler, H. Fonneland, P. Sylvester, M. Tubrett and R.-B. Pedersen, U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies—ça comparison of laser ablation ICPMS and SIMS techniques, *Chem. Geol.*, 2002, **182**, 605-618
- [72] S. F. Boulyga and K. G. Heumann, Direct determination of platinum group elements and their distributions in geological and environmental samples at the ng g<sup>-1</sup> level using LA-ICP-IDMS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **383**, 442-447
- [73] Z. Chen, Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1823-1828
- [74] P. M. Outridge, W. Doherty and D. C. Gregoire, Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper, *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, **52**, 2093-2102
- [75] C. O'Connor, B. L. Sharp, P. Evans, On-line additions of aqueous standards for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: theory and comparison of wet and dry plasma conditions, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, **21**, 556-565
- [76] D. Günther, H. Cousin, B. Magyar and I. Leopold, Calibration studies on dried aerosols for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 165-170
- [77] I. Novotny, J.C. Farinas, W. Jia-Liang, E. Poussel, J.-M. Mermet, Effect of power and carrier gas flow rate on the tolerance to water loading in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1996, **51**, 1517-1526
- [78] G. C.-Y. Chan, W.T. Chan, X. Mao, R. E. Russo, Investigation of matrix effect on dry inductively coupled plasma conditions using laser ablation sampling, *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, **55**, 221-235
- [79] G. C.-Y. Chan, W.T. Chan, X. Mao, R. E. Russo, Comparison of matrix effects in inductively coupled plasma using laser ablation and solution nebulization for dry and wet plasma conditions, *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, **55**, 221-235
- [80] J. Fietzke and M. Frische, Experimental evaluation of elemental behavior during LA-ICP-MS: influence of plasma conditions and limits of plasma robustness, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 234-244
- [81] I. Krosiakova and D. Günther, Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry; evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 51-62
- [82] K. P. Jochum, D. Scholz, B. Stoll, U. Weis, S. A. Wilson, Q. Yang, A. Schwalb, N. Bönner, D. E. Jacob and M. O. Andreae, Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS, *Chem. Geol.*, 2012, **31-44**, 318–319

- [83] P.E. Walters and C. A. Barnardt, The role of desolvation and hydrogen addition on the excitation features of the inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta.*, 1988, **43B**, 325-337
- [84] S. E. Long and R. F. Browner, Influence of water on conditions in the inductively coupled argon plasma, *Spectrochim. Acta.*, 1988, **43B**, 1461-1471
- [85] Y.Q. Tang and C. Trassy, Inductively coupled plasma: the role of water in axial excitation temperatures, *Spectrochim. Acta Part B*, 1986, **41**, 143-150
- [86] M.W. Caughlin and B.L. Blades, Effect of wet and dry nebulizer gas on the spatial distribution of electron density, *Spectrochim. Acta Part B*, 1987, **42**, 353-360
- [87] J. F. Alder, R. M. Bombelka and G. F. Kirkbright, Electronic excitation and ionization temperature measurements in a high frequency inductively coupled argon plasma source and the influence of water vapour on plasma parameters, *Spectrochim. Acta.*, 1980, **35B**, 163-175
- [88] D. Günther and C. A. Heinrich, Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1363-1368
- [89] F. Claverie, B. Fernández, C. Pécheyran, J. Alexis, O.F.X. Donard, Elemental fractionation effects in high repetition rate IR femtosecond laser ablation ICP-MS analysis of glasses, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 891-902
- [90] J. Koch, M. Wälle, J. Pisonero and D. Günther, Performance characteristics of ultra-violet femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry at 265 and 200 nm, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, **21**, 932-940
- [91] M. Wälle, J. Koch, L. Flamigni, S. Heiroth, T. Lippert, W. Hartung, D. Günther, Detection efficiencies in nano- and femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 2009, **64**, 109-112
- [92] F. Poitrasson, X. Mao, S. S. Mao, R. Freydier and R. E. Russo, Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 6184-6190
- [93] S. F. Durrant, Feasibility of improvement in analytical performance in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) by addition of nitrogen to the argon plasma, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1994, **349**, 768-771
- [94] N. N. Sesi, A. Mackenzie, K. E. Shanks, P. Yang and G. M. Hieftje, Fundamental studies of mixed-gas inductively coupled plasmas, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1994, **49**, 1259-1282
- [95] T. Hirata and R. W. Nesbitt, U-Pb isotope geochronology of zircon: evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, **59**, 2491-2500

- [96] S.M. Eggins, L.P.J. Kinsley, J.M.G. Shelley, Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS, *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **127-129**, 278-286
- [97] D. Günther, S. E. Jackson, H. P. Longerich, Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, **54**, 381-409
- [98] M. Guillong and D. Günther, Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 831-837
- [99] I. Horn, D. Günther, The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS, *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **207**, 144-157
- [100] M. Von Allmen, Laser-beam interactions with materials: physical principles and applications, Springer, New York, 1986
- [101] H.-R. Kuhn, M. Guillong and D. Günther, Size-related vaporisation and ionisation of laser induced glass particles in the inductively coupled plasma, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **378**, 1069-1074
- [102] D. B. Aeschliman, S. J. Bajic, D. P. Baldwin, R. S. Houk, High-speed digital photographic study of an inductively coupled plasma during laser ablation: comparison of dried solution aerosols from a microconcentric nebulizer and solid particles from laser ablation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1008-1014
- [103] J. Koch, S. Schlamp, T. Rosgen, D. Fliegel and D. Günther, Visualization of aerosol particles generated by near infrared nano- and femtosecond laser ablation, *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, **62**, 20-29
- [104] M. Guillong, I. Horn, D. Günther, A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1224-1230
- [105] M. Guillong, I. Horn and D. Günther, Capabilities of a homogenized 266 nm Nd:YAG laser ablation system for LA-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 8-14
- [106] M. L. Alexander, M. R. Smith, J. S. Hartman, A. Mendoza and D. W. Koppenaal, Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **127-129**, 255-261
- [107] P. Dewalle, J. Vendel, J.-M. Weulersse, P. Hervé and G. Decobert, Characterization of Aerosols Generated by Nanosecond Laser Ablation of an Acrylic Wall Paint, *Aerosp. Sci. Technol.*, 2010, **44(10)**, 902-915.
- [108] R. Hergenröder, O. Samek and V. Hommes, Femtosecond laser ablation elemental mass spectrometry, *Mass Spectrom. Rev.*, 2006, **25**, 551-572
- [109] R. E. Russo, Laser ablation, *Appl. Spectro.*, 1995, **49**, 14A-28A

- [110] H. R. Kuhn and D. Günther, The agglomeration state of nanosecond laser-generated aerosol particles entering the ICP, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **383**, 434-441
- [111] M. Motelica-Heino, P. Le Coustumer and O. F. X. Donard, Micro- and macro-scale investigation of fractionation and matrix effects in LA-ICP-MS at 1064 nm and 266 nm on glassy materials, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 542-550
- [112] J. Koch, I. Feldmann, N. Jakubowski and K. Niemax, Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP, *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, **57**, 975-985
- [113] Q. Z. Bian, J. Koch, H. Lindner, H. Berndt, R. Hergenröder and K. Niemax, Non-matrix matched calibration using near-IR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 736-740
- [114] J. Koch, H. Lindner, A. Von Bohlen, R. Hergenröder and K. Niemax, Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 901-906
- [115] X. L. Mao, A. C. Ciocan and R. E. Russo, Preferential vaporization during laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Appl. Spectro.*, 1998, **52**, 913-918
- [116] LSX-213 G2+ and LSX-266 Laser ablation systems, Operator's Manuel, Manuel part number 480202 Revision n°1, Teledyne, Cetac Technologies
- [117] Isotopic analysis: Fundamentals and applications using ICP-MS, 1<sup>st</sup> Edition, F. Vanhaecke and P. Degryse (Editors), Wiley-VCH, Weinheim, 2012
- [118] C. Steel, and M. Henchman, Understanding the quadrupole mass filter through computer simulation, *J. Chem. Ed.*, 1998, **75**, 1049-1054
- [119] V.I. Baranov, and S.D. Tanner, A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). Part 1. The rf-field energy contribution in thermodynamics of ion-molecule reactions, *J. Anal. At. Spectrosc.*, 1999, **14**, 1133-1142
- [120] S.D. Tanner, and V.I. Baranov, A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). II. Reduction of interferences produced within the cell, *J. Am. Soc. Mass Spectrosc.*, 1999, **10**, 1083-1094
- [121] M. Tanner, D. Günther, Short transient signals, a challenge for inductively coupled plasma mass spectrometry, a review, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **633**, 19-28
- [122] ICP Mass Spectrometry Handbook, 1<sup>st</sup> Edition, S. M. Nelms (Editors), Blackwell Publishing, Oxford, 2005
- [123] Neptune Plus – Manuel du materiel, Scientific ThermFischer, Révision A, 2008
- [124] H. Paucot and M. Potin-Gautier, ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse, *Tech. Ingénieur*, 2010
- [125] J.M. Mermet and E. Poussel, Couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse, *Tech. Ingénieur*, 1999

- [126] R. Botter and G. Bouchoux, Spectrométrie de masse, *Tech. Ingénieur*, 1995
- [127] G. Bouchoux and M. Sablier Spectrométrie de masse Principe et appareillage, *Tech. Ingénieur*, 2005
- [128] A. Gourgiotis, G. Manès, P. Louvat, J. Moureau, J. Gaillardet, Transient signal isotope analysis: validation of the method for isotope signal synchronization with the determination of amplifier first-order time constants, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2015, **29**, 1617-1622
- [129] G. Craig, C. Bouman, N. Lloyd, A. Trinquier, and J.B. Schwieters, Dynamic time correction for high precision isotope ratio measurements, *Thermo Fischer Scientific*, 2017, **30396**
- [130] S. Richter, S.A. Goldberg, P.B. Mason, A.J. Traina and J.B. Schwieters, Linearity tests for secondary electron multipliers used in isotope ratio mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2001, **206**, 105-127
- [131] U. Nygren, H. Ramebäck, A. Vesterlund, M. Berglund, Consequences of and potential reasons for inadequate dead time measurements in isotope ratio mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2011, **300**, 21-25
- [132] P.M. Shikhaliev, Saturation model for secondary electron multiplier detectors, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Research Sect. a-Accelerators Spetrom. Detec. Associated Equip.*, 1999, **420**, 202-212

Chapitre 2 : Optimisation des  
performances du couplage ablation  
laser – ICP-MS et calcul des rapports  
isotopiques

---



## **II.1. Introduction**

Afin d'obtenir des résultats aussi justes et reproductibles, pour l'analyse de particules d'uranium, que ceux obtenus par les techniques de références reconnues par l'AIEA (SIMS et FT-TIMS), les performances du couplage LA-ICP-MS utilisé au cours de ce travail, doivent être optimisées. En effet, les analyses effectuées requièrent un rendement de mesure le plus élevé et le plus stable possible. De nombreux paramètres intrinsèques au couplage peuvent influencer ces performances et leurs influences doivent donc être étudiées afin d'optimiser la méthode développée pour l'analyse de particules d'uranium sub-micrométriques.

En premier lieu, le procédé de couplage entre le laser et l'ICP-MS a été déterminé : soit par un couplage direct, soit par l'ajout d'un système de désolvatation permettant d'ajouter un flux de microgouttelettes d'eau légèrement acidifiée au flux de fragments d'ablation provenant de la chambre d'ablation laser. Cette étude a également permis d'observer et de pallier un problème important : l'effet mémoire. En effet, l'analyse de nombreux échantillons peut produire un « marquage » des instruments qui se retrouve partiellement lors des analyses ultérieures. Cet effet a donc été évalué et les conditions expérimentales et méthodologiques permettant de le réduire au maximum ont été identifiées. Une fois le couplage ablation laser – ICP-MS défini et mis en œuvre, l'influence des différents paramètres du couplage (puissance du laser, temps d'intégration de l'ICP-MS, ...) a été étudiée par l'application d'un plan d'expériences.

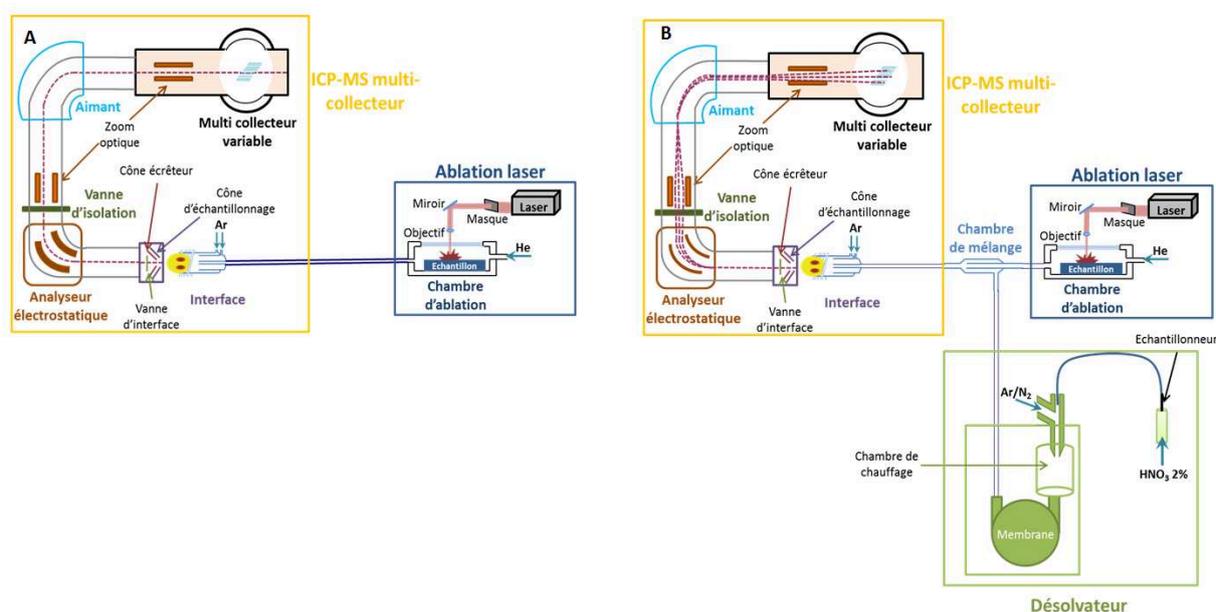
Nous présentons également une évaluation de plusieurs matériaux comme support pour les dépôts de particules. Les performances analytiques (bruit de fond, reproductibilité et justesse des mesures de rapports isotopiques) obtenues avec ces différents supports ainsi que la possibilité de les utiliser avec diverses techniques de repérage sont comparées.

Enfin, différentes méthodes de calculs des rapports isotopiques ont été évaluées afin d'identifier celles qui aboutissent à des écarts à la justesse et des incertitudes à la fois faibles et réalistes (ni sous- ou surévaluées). Différentes méthodes de correction ont été développées afin de prendre en compte tous les biais et artefacts (bruit de fond, décalage temporel des signaux issus des différents détecteurs, biais de masse, ...) qui affectent les mesures. De plus, une méthode d'identification et de rejet des cycles de mesures jugés anormaux a été définie afin d'améliorer la justesse et l'incertitude des rapports isotopiques calculés.

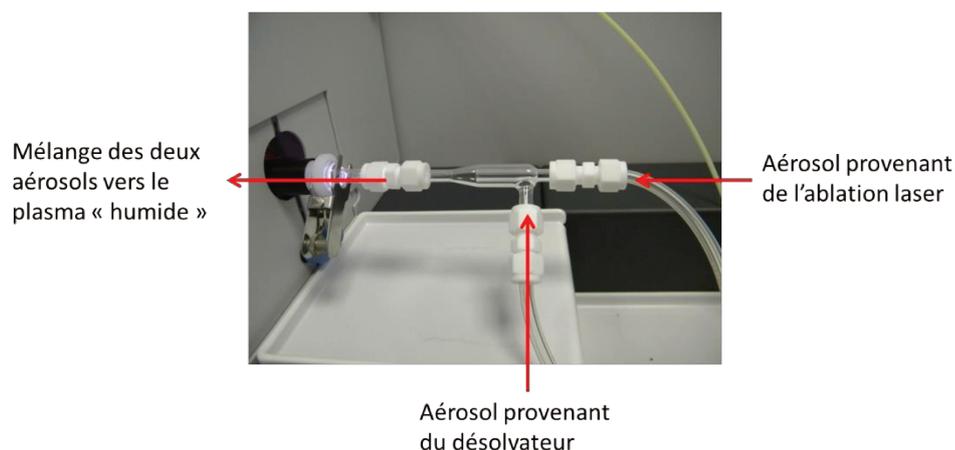
## II.2. Comparaison des performances du couplage LA-ICP-MS avec un plasma sec et avec un plasma humidifié

Lors du couplage d'un système d'ablation laser avec un ICP-MS, il est possible soit d'opérer en plasma « sec », pour lequel seuls les fragments solides issus de l'ablation laser sont introduits dans le plasma soit en plasma « humide », pour lequel des fragments solides et de microgouttelettes et/ou de vapeur d'eau légèrement acidifiée sont injectés simultanément. Les différents types de plasma ont été discutés plus en détail dans le chapitre I. Afin de déterminer le type de plasma le plus performant pour l'analyse isotopique de microparticules d'uranium par LA-ICP-MS, les deux montages expérimentaux suivants ont été réalisés :

- Pour l'obtention d'un plasma « sec » (Figure 5A), la sortie de la cellule d'ablation laser est directement reliée à l'entrée de l'ICP-MS ;
- pour l'obtention d'un plasma « humidifié » (Figure 5B), un système de désolvatation (Aridus II, Cetac Technologies Inc. Omaha, NE, USA) est ajouté au couplage. L'aérosol généré par le laser est mélangé avec de la vapeur d'eau contenant de l'acide nitrique à 2 % vol. produite par le système de désolvatation à l'aide d'une pièce de connexion en verre (appelée « chambre de mélange », dont la photographie est fournie sur la Figure 6).



**Figure 5.** Schéma des couplages en plasmas « sec » (A) et « humidifié » (B). Les schémas ont été établis avec un ICP-MS multi-collection. Cependant, les résultats présentés dans ce chapitre pour la comparaison de l'influence des deux plasmas ont été obtenus avec un ICP-MS simple-collection.



**Figure 6.** Photographie représentant la chambre de mélange servant de connexion entre le système d'ablation laser, le système de désolvatation et l'ICP-MS.

L'étude comparative des deux types de couplage a été effectuée avec un ICP-MS à double focalisation simple-collection (Element XR, Thermo-Fisher) car c'était le seul disponible au moment de l'étude. Toutefois, il présente de nombreuses caractéristiques similaires (source plasma, générateur haute fréquence, torche plasma, etc.) avec l'ICP-MS multi-collection utilisé pour tous les autres travaux de cette thèse. L'objectif de cette étude étant de comparer les sensibilités et la reproductibilité des rapports isotopiques avec les deux types de plasma, seuls les isotopes majeurs ont été mesurés ( $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ ).

Les particules analysées lors de cette étude provenaient d'un concentré minier d'uranium nommé « Bolet ». Ce matériau présente une isotopie naturelle non certifiée, mais bien connue. Les particules ont été déposées dans un mélange éthanol/collodion sur un disque de polycarbonate. Pour chaque configuration du couplage, cinquante particules provenant du même dépôt ont été ablatées dans les mêmes conditions, aussi bien pour l'ICP-MS que pour le système d'ablation laser. Les paramètres expérimentaux sont regroupés dans le [Tableau 5](#). Les particules ont été repérées avec l'optique du laser. Les mesures ont été réalisées en une seule session d'analyses pour les deux types de plasma, car la durée nécessaire au changement de configuration du plasma et à l'optimisation de la sensibilité et de la stabilité des signaux ne permettait pas d'effectuer les deux sessions dans la même journée. Ainsi, la répétabilité de ces résultats n'a pu être évaluée. Les paramètres de l'ICP-MS ont été réglés afin d'obtenir la meilleure sensibilité et stabilité du signal en  $^{238}\text{U}$ . Pour les deux configurations les mêmes cônes ont été utilisés et ont été nettoyés avant chaque session. Lors de l'optimisation de

l'ICP-MS, il a été choisi de ne pas prendre en compte le facteur U/Th mais de se focaliser sur l'obtention d'une sensibilité élevée et d'un signal stable au cours du temps.

Pour chaque session, la sensibilité et la stabilité des signaux mesurés ont été évaluées par une ablation en ligne continue (dite « raster ») d'un verre NIST 612 pendant 10 minutes. Les verres NIST (610, 612, 614 et 616) sont des matériaux homogènes certifiés en concentrations pour de nombreux éléments, dont l'uranium. Ils servent de matériaux de référence pour les analyses par ablation laser – ICP-MS.

**Tableau 5.** Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux utilisés pour la comparaison entre l'utilisation d'un plasma sec et celle d'un plasma humidifié. Le signal moyen obtenu pour l'isotope  $^{238}\text{U}$  et l'écart-type relatif ( $1\sigma$ ) associé ont été obtenus pour une ablation laser en ligne continue pendant 10 minutes d'un verre NIST 612.

	Paramètres	Plasma sec	Plasma humidifié
<b>Système d'ablation laser</b>	Débit hélium ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	450	450
	Fluence ( $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) par tir	~ 6	~ 6
	Fréquence (Hz)	10	10
	Diamètre du faisceau ( $\mu\text{m}$ )	50	50
	Nombre de répétitions	30	30
<b>ICP-MS</b>	Résolution $R=m/\Delta m$	300	300
	Temps d'intégration (ms)	10	10
	<b>Aridus</b>		
	Argon ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	/	4,86
	Azote ( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	/	6
<b>Optimisation <math>^{238}\text{U}</math></b>	Signal moyen pour un temps d'intégration de 10 ms (coups)	$1,35 \times 10^6$	$1,47 \times 10^7$
	Ecart-type relatif	10,5 %	10,3 %

/ : non utilisé pour cette session d'analyse

Les signaux intégrés mesurés pour chaque session d'analyses sont représentés sur la Figure 7, et les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  associés sur la Figure 8. Les rapports ont été calculés en utilisant la méthode de régression linéaire présentée plus en détails dans la partie II.6.4.a. D'après plusieurs études effectuées sur des particules de tailles similaires (c'est-à-dire supérieures au micromètre) [6, 9-11], cette méthode est bien adaptée au calcul des rapports isotopiques à partir des signaux transitoires

produits par l'ablation laser. Comme les rapports isotopiques calculés ne sont pas corrigés du biais de masse, il est donc normal d'observer un écart à la justesse par rapport à la valeur certifiée des résultats obtenus et ce pour les deux types de plasma. L'exactitude des rapports isotopiques ne peut donc pas être évaluée.

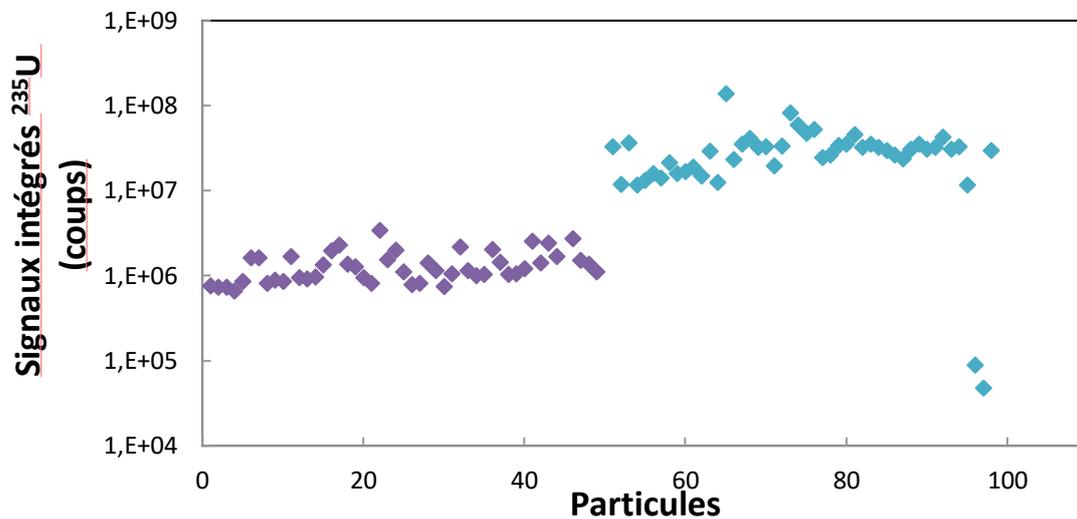


Figure 7. Représentation des sensibilités mesurées avec les 50 particules « Bolet » ablatées en plasma « sec » (violet) et les 50 particules « Bolet » ablatées en plasma « humidifié » (bleu).

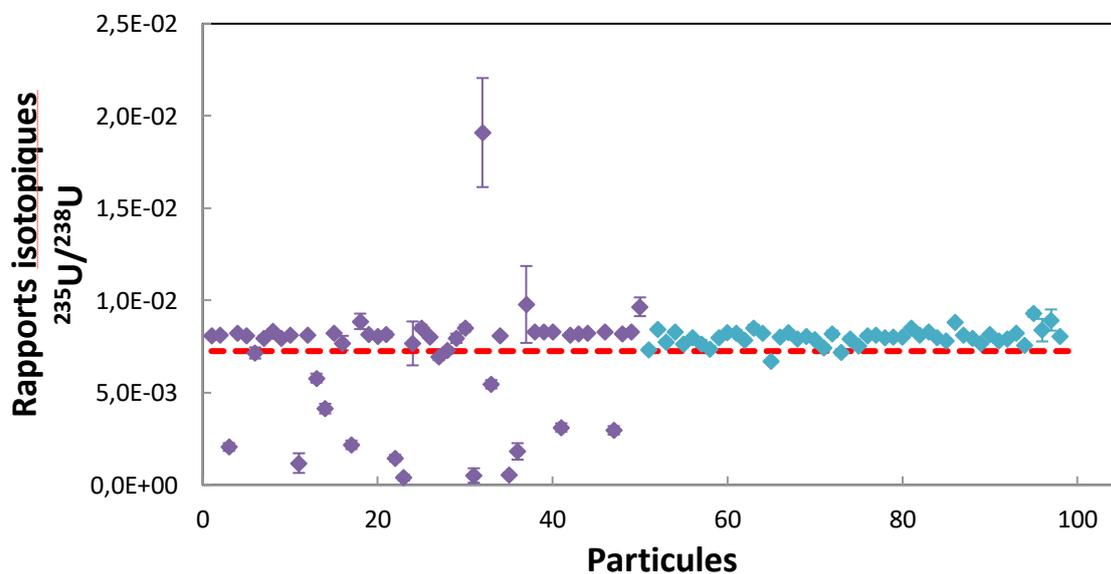


Figure 8. Représentation des rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  calculés avec la méthode de régression linéaire pour les 50 particules « Bolet » analysées en plasma « sec » (violet) et les 50 particules « Bolet » analysées en plasma « humidifié » (bleu). La ligne en pointillés rouge représente le rapport isotopique attendu.

Les résultats obtenus pour les deux sessions d’analyses sont compilés dans le Tableau 6. Les signaux intégrés obtenus avec le plasma « humidifié » apparaissent en moyenne 20 fois plus élevés que ceux obtenus avec le plasma « sec ». Un résultat similaire est obtenu pour l’ablation du verre NIST 612, pour lequel les signaux intégrés sont en moyenne 10 fois plus élevés avec le plasma « humidifié ». A noter que deux des particules analysées en plasma « humidifié » présentent des signaux intégrés beaucoup plus faibles (environ 300 fois inférieurs à la moyenne de ceux obtenus dans les mêmes conditions). Il convient de préciser que les particules ablatées n’ont pas été repérées préalablement par une méthode adéquate (MEB ou traces de fissions) mais seulement à l’aide de l’optique du laser. Il est possible que ces deux particules, bien que de tailles apparentes similaires à celles des autres particules analysées (~ 1 µm), aient été en réalité des poussières « environnementales » (particules minérales par exemple). En effet, environ 4 % des « particules » analysées se sont avérées ne pas contenir d’uranium, ce qui montre la présence d’autres particules que les particules du matériau « Bolet » à la surface du dépôt. Dans ce cas, nous considérons deux hypothèses possibles pour expliquer ces intensités très faibles : i) les deux particules « naturelles » contiennent des teneurs relativement élevées d’uranium (minéraux riches en uranium : granite, phosphate, schiste, etc.) ; ii) l’uranium détecté provient en fait de très petites particules d’uranium – invisibles avec le microscope optique du système d’ablation laser – qui sont présentes au sein de la zone ablatée autour des poussières environnementales repérées.

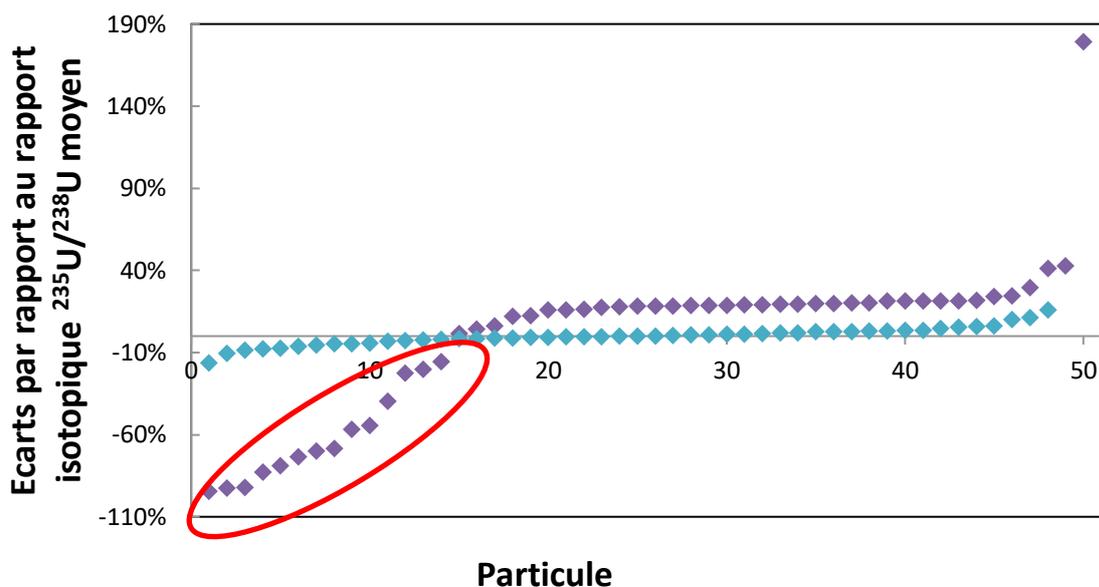
**Tableau 6.** Résumé des résultats obtenus pour l’analyse de particules « Bolet » en plasma « sec » et en plasma « humidifié ». Les résultats obtenus ne sont pas corrigés du biais de masse.

	Plasma « sec »	Plasma « humidifié »
Signaux intégrés moyens <sup>235</sup> U (coups)	$8,17 \times 10^3$	$1,05 \times 10^5$
Rapport isotopique moyen <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U	$6,83 \times 10^{-3}$	$8,01 \times 10^{-3}$
Ecart-type relatif externe*	47,4 %	5,5 %
Ecart-type relatif interne <sup>±</sup> moyen	7,6 %	1,6 %
Ecart-type relatif interne minimal et maximal	0,9 à 77 %	0,7 à 7,3 %
Ecart relatif minimal et maximal / valeur moyenne	- 94 à + 179 %	- 16 à + 16 %

\* écart-type sur toutes les mesures effectuées

<sup>±</sup> écart-type sur les n répétitions de la mesure

La sensibilité et la reproductibilité des rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  en plasma « humidifié » sont bien meilleures qu'avec un plasma « sec ». L'écart-type de reproductibilité externe des rapports isotopiques est près de 10 fois supérieur en plasma « sec » par rapport au plasma « humidifié » (47 % contre 5,5 %). Les rapports isotopiques associés aux particules ablatées en plasma « sec » présentent donc davantage de valeurs statistiquement incohérentes avec la valeur attendue. En supposant que le biais de masse soit constant tout au long d'une session d'analyses, il est possible de calculer un écart relatif par rapport à la valeur moyenne de la session pour chaque particule. Ces écarts sont représentés par ordre croissant sur la Figure 9. Pour les deux types de plasma, un « plateau » est observé. Le plateau obtenu pour le plasma « sec » se situe nettement au-dessus du rapport isotopique moyen (+23 %) ; la distribution des écarts relatifs par rapport à la moyenne est donc dissymétrique, avec une proportion beaucoup plus importante de rapports isotopiques (encadrés en rouge sur la Figure 9) très nettement inférieurs à la moyenne. A contrario, le plateau observé pour le plasma « humidifié » est pratiquement confondu avec la valeur moyenne tandis que la distribution des écarts relatifs à la moyenne est apparemment symétrique. Il faut ajouter à cela que, pour le plasma « sec », les bornes supérieures et inférieures des valeurs des écarts relatifs à la valeur moyenne sont 6 à 11 fois supérieures à celles obtenues pour le plasma « humidifié » (– 94 % et + 179 % au lieu de – 16 % et + 16 %). Ces observations confirment la meilleure reproductibilité des rapports isotopiques en plasma « humidifié ». Nous observons également que les particules qui, en plasma « sec » présentent les écarts à la moyenne les plus importants (entre – 20 % et – 94 %) sont celles pour lesquelles les signaux sont les plus irréguliers. A contrario, les deux particules analysées en plasma « humidifié », qui ont les signaux intégrés les plus faibles présentent des rapports isotopiques cohérents avec la valeur moyenne. Les écarts-types relatifs internes obtenus pour ces deux particules (6 %) ne sont que modérément élevés par rapport à ceux des autres particules (en moyenne 1,6 %) pour lesquelles des intensités beaucoup plus élevées ont été mesurées ( $\times 300$ ).



**Figure 9.** Représentation des écarts par rapport aux rapports isotopiques moyens de la session d'analyse pour les particules analysées avec le plasma « sec » (violet) ou avec le plasma « humidifié » (bleu). Les rapports isotopiques nettement inférieurs à la valeur moyenne pour le plasma « sec » sont mis en évidence par un cercle rouge.

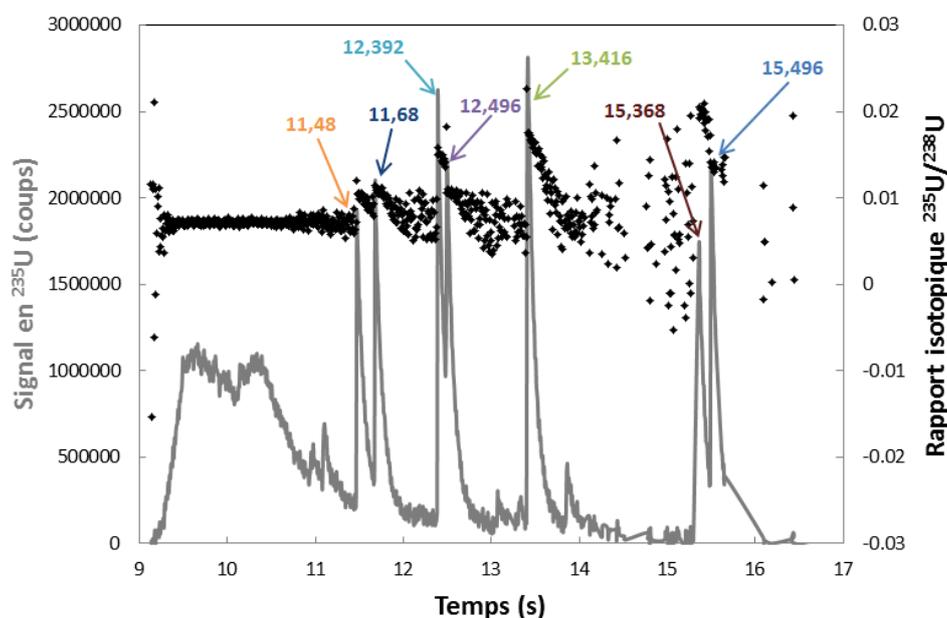
En conclusion, le couplage en plasma « humidifié » sera utilisé par la suite dans ce travail car il permet d'obtenir une meilleure sensibilité ainsi qu'une meilleure reproductibilité des rapports isotopiques. Cette amélioration de la sensibilité peut être liée à l'apport d'atomes d'hydrogène par la vapeur d'eau ainsi qu'à l'ajout d'azote. De plus, cette configuration permet d'utiliser des solutions dont la concentration est connue afin d'effectuer un contrôle de la sensibilité de l'ICP-MS lors des optimisations journalières de celui-ci.

### II.3. Etude du phénomène d'effet mémoire

Dans le cadre de notre étude, nous avons observé des variations des rapports isotopiques qui s'écartent significativement des valeurs attendues ou certifiées pendant des durées extrêmement courtes (quelques dizaines de millisecondes). Les différentes origines possibles de ce phénomène sont discutées dans la suite.

Un exemple de variation anormale des rapports isotopiques au cours de la mesure est présenté sur la [Figure 10](#). L'intensité du signal de l'isotope  $^{235}\text{U}$  étant suffisamment intense, cet isotope est mesuré avec une cage de Faraday comme dans le cas de l'isotope  $^{238}\text{U}$ . Par conséquent, aucune

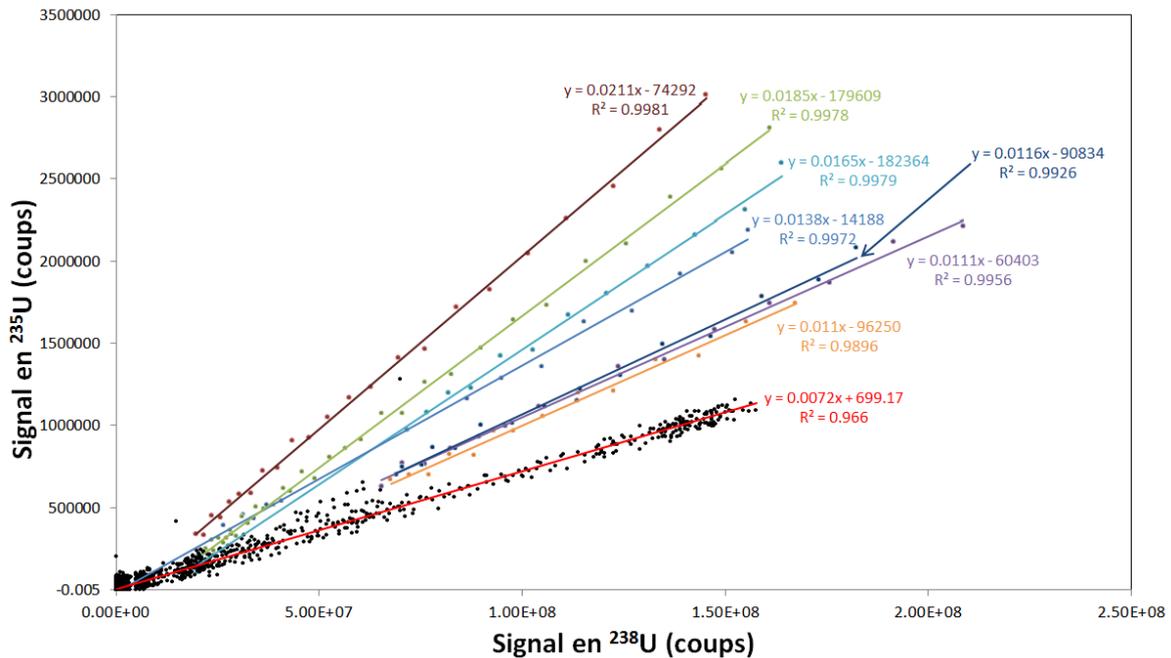
correction de décalage temporel n'a été appliquée entre les signaux mesurés pour les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ . En effet, la méthode présentée dans la partie II.6.3.b.i a permis de déterminer que le décalage de temps de réponse entre les deux amplificateurs utilisés pour les cages de Faraday est négligeable (environ 1  $\mu\text{s}$ ) par rapport au temps d'intégration de 8 ms. Ce temps d'intégration relativement faible permet d'observer des variations brèves des rapports isotopiques par rapport au temps d'intégration de 131 ms utilisé dans la suite, qui « moyenne » davantage les signaux isotopiques.



**Figure 10.** Evolution du signal de l'isotope  $^{235}\text{U}$  obtenu lors de l'analyse d'une particule de concentré minier ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 7,25 \times 10^{-3}$ ) avec un temps d'intégration de 8 ms. Des pics d'intensités corrélés à des rapports isotopiques non-naturels ont été observés, les débuts des pics sont indiqués par des flèches de couleurs. Les valeurs indiquées sont les instants de début de mesure de ces pics.

A partir de la Figure 10, il est possible d'observer le signal de la particule sans contamination entre 9 et 11 s puis des pics très brefs, repérés par les flèches de couleur sur la figure, et avec des maxima d'intensités jusqu'à trois fois supérieurs au maximum d'intensité de  $10^7$  coups observé entre 9 et 11 s. Ces pics correspondent à des isotopies de l'uranium différentes de celle qui est attendue pour la particule. Une représentation différente de ces résultats est fournie sur la Figure 11, qui représente la variation du nombre de coups associés à  $^{235}\text{U}$  en fonction du nombre de coups associés à  $^{238}\text{U}$  pour les cycles de mesure correspondant aux pics d'intensité. Par régression linéaire des données expérimentales reportées sur la Figure 11, on montre que les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  spécifiques

aux pics d'intensité sont compris entre  $1,10 \times 10^{-2}$  et  $2,12 \times 10^{-2}$  au lieu de  $7,26 \times 10^{-3}$  pour la particule elle-même.



**Figure 11.** Variation des signaux associés à l'isotope  $^{235}\text{U}$  en fonction de ceux relevés pour l'isotope  $^{238}\text{U}$ , obtenus pour la particule présentée sur la Figure 10. Les points de couleurs correspondent aux mesures qui produisent les pics d'intensité mis en évidence sur la Figure 10. La droite rouge correspond à la régression linéaire associée aux cycles de mesures pour lesquels la composition isotopique attendue est obtenue.

Pour expliquer ce phénomène, nous considérons les hypothèses suivantes :

- un biais lié au fonctionnement des détecteurs impacté par une augmentation très rapide de l'intensité du signal liée à l'arrivée de fragments d'ablation volumineux au sein du plasma. Toutefois, durant la même série de mesures d'autres particules présentaient des augmentations aussi rapides sans pour autant présenter des écarts significatifs des rapports isotopiques. Il est donc possible dans ce cas de supposer que les détecteurs ne soient pas à l'origine de ce phénomène ;
- une contamination lors de la réalisation du dépôt avec des particules de compositions isotopiques différentes. Toutefois si une telle contamination s'était produite, nous aurions aussi pu observer des particules correspondant à la contamination et pas seulement des mélanges isotopiques. Si l'on admet que les particules provenant de la contamination n'étaient

que de tailles sub-micrométriques, par conséquent invisibles avec l'optique du laser, et analysées seulement lorsqu'elles étaient présentes dans les zones d'ablation centrées sur des particules d'uranium naturel, alors le mélange isotopique observé aurait dû être plus homogène et non se présenter sous forme de pics d'intensité. Cette origine peut donc être écartée ;

- un effet mémoire dû au mélange des fragments d'ablation de la particule avec un aérosol solide ou liquide provenant de l'ensemble instrumental et remobilisé au moment de la mesure.

Ainsi, les augmentations très rapides d'intensités qui engendrent pendant la durée du surcroît d'intensité un biais sur le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont vraisemblablement dues à un effet mémoire. Or, avant l'observation de ce phénomène, des solutions d'uranium enrichies à quelques pourcents ont été analysées à la fois en couplage LA-ICP-MS/MC et en introduction liquide classique avec l'ICP-MS/MC seul.

Cet effet mémoire peut provenir de différentes parties du couplage :

- la cellule d'ablation et la ligne d'injection entre la cellule et le plasma. En effet, plusieurs auteurs [12-16] ont démontré que, selon le système d'ablation laser utilisé, les efficacités de transport peuvent varier de 2 à 90 %. L'efficacité dépend essentiellement du laser utilisé, des conditions d'ablation et des matériaux analysés. Les conditions expérimentales utilisées pour ces travaux sont résumées dans le Tableau 7. Quoi qu'il en soit, le rendement d'introduction n'est pas de 100%, ce qui signifie qu'une fraction de la matière ablatée se dépose à l'intérieur de l'ensemble instrumental, de la cellule d'ablation à l'ICPMS. Ainsi, une partie des fragments d'ablation peut se fixer dans la cellule d'ablation, dans la ligne de transfert reliant la cellule d'ablation à la chambre de mélange ou dans cette dernière. Ces fragments provenant d'analyses antérieures pourraient donc être remobilisés par le gaz vecteur puis entraînés vers l'ICP-MS et être analysés avec la particule d'intérêt ;

**Tableau 7.** Tableau récapitulatif des mesures d'efficacité de transport mesurées et des conditions expérimentales appliquées.

Auteurs	Lasers utilisés	Gaz vecteurs	Valeurs du rendement d'introduction
Huang et al. [15]	532 nm Nd :YAG laser MYL-100D (Laser Photonics Inc.)	Mélange hélium argon	10 – 64 % selon l'élément analysé
Günther et al. [13]	193 nm Excimère laser Compex 110i (Lambda Physik, Göttingen, Allemagne)	Argon	90 %
Kuhn et al. [14]	266 nm Nd : YAG laser LSX 200 (Cetac Technologies, Omaha, NB) 193 nm Excimère laser (Geolas, Microlas, Allemagne)	Mélange hélium argon	2 – 34 %
Horn et al. [12]	193 nm Excimère laser (Geolas, Microlas, Allemagne)	Mélange hélium argon	7,4 – 8,7 %
Kuhn et al. [16]	266 nm Nd : YAG laser LSX 200 (Cetac Technologies, Omaha, NB)	Hélium	9,7 ± 1,0 %

- l'Aridus. L'effet mémoire provenant du système de désolvatation est causé par les solutions contenant de l'uranium utilisées pour le réglage quotidien du couplage et pour les corrections décrites dans la partie II.6.5. Le système de désolvatation chauffe les solutions afin de former de la vapeur. Lors du parcours de cet aérosol dans le système, une infime partie de celui-ci peut se déposer sur les parois internes du module de désolvatation, tout particulièrement dans la membrane qui assure l'élimination des microgouttelettes résiduelles. Or, lors des analyses de particules, ces micro-dépôts peuvent être remis en suspension dans le flux de vapeur et être entraînés vers le ICP-MS/MC ;

Dans l'exemple présenté ci-dessus, la source la plus probable de cette contamination est l'Aridus. En effet, avant le début de cette thèse, le système d'ablation laser a été peu utilisé et aucune particule d'uranium enrichi n'a été analysée avant l'observation de cet effet mémoire.

La solution retenue pour limiter l'apparition des effets mémoires dus à l'Aridus est de modifier la méthodologie d'analyse afin de ne plus introduire de solution contenant de l'uranium dans le système de désolvatation utilisé pour le couplage avec le dispositif d'ablation laser. Ainsi, toutes les optimisations quotidiennes du couplage (débits des gaz de l'Aridus, paramètres de l'ICP-MS afin d'obtenir les meilleures sensibilités et stabilités du signal) seront effectuées avec une solution de bismuth à 1 µg.L<sup>-1</sup>. Cet élément a été utilisé pour plusieurs raisons :

- il ne forme pas de recombinaisons polyatomiques qui pourraient interférer avec les masses de l'uranium ;
- sa masse atomique est élevée et proche de celles des isotopes de l'uranium. Ainsi, une optimisation quotidienne de l'ICP-MS et de l'Aridus effectuée avec le bismuth favorise l'ensemble des éléments lourds, dont l'uranium, par rapport aux éléments légers ;
- la forme chimique  $\text{Bi}^{3+}$  est stable dans de l'acide nitrique à 2 %.

En conséquence, les différentes corrections nécessaires aux calculs des rapports isotopiques ne seront plus effectuées avec des solutions d'uranium certifiées en isotopie mais avec des particules provenant d'oxydes d'uranium dont les compositions isotopiques sont certifiées (matériaux uranium de la série NBS). L'objectif de cette démarche est de limiter la quantité d'uranium introduite dans le système de désolvatation. Enfin, le système de désolvatation, également utilisé pour d'autres analyses effectuées sans le système d'ablation laser, sera nettoyé avant chaque session d'analyses par LA-ICP-MS. Après la mise en œuvre de cette méthodologie, nous relevons une forte diminution des effets mémoires, qui ne sont plus observés que de façon très occasionnelle. En effet, les augmentations rapides d'intensités avec biais associés ne sont plus observées que pour une à deux particule(s) sur cinquante et leur amplitude est beaucoup plus limitée, au plus quelques millivolts en  $^{238}\text{U}$  (environ  $10^5$  coups. $\text{s}^{-1}$ ).

Il convient également de signaler que des précautions drastiques sont également prises pour éviter les contaminations croisées qui pourraient survenir lors de la préparation des échantillons. Ainsi, le plan de travail utilisé pour les dépôts est minutieusement nettoyé avant chaque dépôt.

Par ailleurs, le dispositif d'ablation laser est systématiquement nettoyé entre les différentes sessions d'analyses. Pour cela, un flux d'hélium plus important que celui des analyses ( $800 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  au lieu de  $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) est appliqué pendant une dizaine de minutes afin d'éliminer le maximum de fragments d'ablation présents dans la cellule d'ablation et les connections avec l'ICP-MS. La sortie de la cellule d'ablation est plongée dans une solution d'acide nitrique à 2 % afin de récupérer les fragments d'ablation qui seraient emportés. De plus, des ablations sur des disques dépourvus de particules (disques de graphite et de polycarbonate avec un dépôt éthanol/collodion) sont effectuées avant et à l'issue de l'un de ces nettoyages afin de contrôler son efficacité. Pour chaque support, 10 répétitions sont effectuées avant et après le nettoyage. Les moyennes des signaux intégrés sur une minute et les écarts-types obtenus sont reportés dans le Tableau 8. Pour les signaux associés aux isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ , une amélioration significative du bruit de fond est observée pour les deux supports. Cependant, pour le disque de graphite, une dégradation du bruit de fond est observée pour

les isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$  mesurés sur des compteurs d’ions et non des cages de Faraday comme les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ . Aucune explication n’a pu être apportée à ce phénomène.

**Tableau 8.** Comparaison des mesures de contrôle effectuées avant et après nettoyage de la cellule d’ablation laser et de la ligne de transfert des fragments d’ablation vers l’ICP-MS. Les mesures ont été réalisées sur un disque de graphite et sur un disque de polycarbonate sur lesquels des dépôts éthanol/collodion ont été effectués. Les résultats correspondant à la moyenne de 10 mesures et l’incertitude associée est l’écart-type sur les 10 mesures. Les signaux sont intégrés sur l’ensemble des 50 secondes des mesures et ne sont pas corrigés de la ligne de base mesurée pendant 10 secondes avant le début du tir laser.

Signaux intégrés		$^{234}\text{U}$ (coups)	$^{235}\text{U}$ (coups)	$^{236}\text{U}$ (coups)	$^{238}\text{U}$ (Volts)
<b>Disque de graphite</b>	Avant	105 ± 25	3300 ± 225	115 ± 30	$(1,2 \pm 0,9) \times 10^{-3}$
	Après	880 ± 560	770 ± 160	310 ± 75	$(-2,1 \pm 1,9) \times 10^{-3}$
<b>Disque de polycarbonate</b>	Avant	350 ± 460	4300 ± 3600	260 ± 220	$(3,4 \pm 7,2) \times 10^{-3}$
	Après	460 ± 65	1250 ± 460	340 ± 70	$(-1,7 \pm 1,6) \times 10^{-3}$

De plus, l’élévation du bruit de fond avant le nettoyage du système d’ablation laser se caractérise par une élévation globale de la ligne de base et par quelques cycles de mesure présentant des intensités 2 à 3 fois supérieures à la ligne de base et qui sont réparties sur les 50 secondes de la mesure. Sur les différentes mesures effectuées, seul un dixième des signaux présentent une élévation de l’intensité du signal sur plusieurs cycles de mesures. Toutefois, cette élévation demeure faible par rapport à la ligne de base, soit au maximum  $40 \text{ coups} \cdot \text{s}^{-1}$  au-dessus de sa valeur.

Si l’on suppose que le rendement de mesure est le même que celui calculé avec le verre NIST 614 dans le [chapitre III](#) et que les volumes ablatés sont équivalents pour le verre et pour les disques de graphite et de polycarbonate, alors on peut en déduire la concentration en uranium dans les deux disques supports et aussi la masse d’uranium ablatée. Ainsi, en se basant sur le nombre de coups mesurés à la masse de l’isotope  $^{235}\text{U}$ , on obtient les résultats reportés dans le Tableau 9. On peut constater que le phénomène d’effet mémoire apporte en moyenne 50 ag de  $^{235}\text{U}$  qui sont répartis sur l’ensemble des 50 secondes de la mesure. Toutefois, les risques d’engendrer une fausse détection d’un signal d’uranium sont réduits car la répartition de ces 50 ag est homogène. Ce phénomène engendre donc uniquement une élévation de la limite de détection.

**Tableau 9.** Récapitulatif de la concentration en uranium et de la masse d'uranium ablatée lors des 50 secondes de mesure des tirs sur des disques « blancs » de graphite et de polycarbonate.

Support	Disque de graphite		Disque de polycarbonate	
	Avant nettoyage	Après nettoyage	Avant nettoyage	Après nettoyage
<b>Signal <math>^{235}\text{U}</math> (coups)</b>	3300 ± 225	770 ± 160	4300 ± 3600	1250 ± 460
<b>Concentration en uranium (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	$1,12 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-5}$	$1,67 \times 10^{-6}$	$4,86 \times 10^{-5}$
<b>Masse de <math>^{235}\text{U}</math> mesurée (ag)</b>	60	14	78	23

En conclusion, la procédure de nettoyage du système d'ablation laser permet de diminuer les risques d'effet mémoire via la cellule d'ablation et la ligne de transfert des fragments d'ablation au sein du plasma. En conséquence, elle est systématiquement appliquée entre deux sessions d'analyses par LA-ICP-MS.

Afin de vérifier plus spécifiquement l'efficacité de ces étapes de lavage et d'identifier les parties du dispositif d'ablation laser à l'intérieur desquelles les fragments d'ablation se déposent, plusieurs expériences peuvent être effectuées :

- récupération des fragments par bullage du flux d'hélium servant à nettoyer la cellule dans une solution d'acide nitrique dilué qui sera ensuite analysée par ICP-MS. Il serait ainsi possible de déterminer la quantité de matière ainsi que l'isotopie moyenne des fragments d'ablations entraînés ;
- le nettoyage de la cellule d'ablation avec un tissu imbibé d'éthanol puis l'analyse de dernier par SIMS pourrait permettre d'observer la taille et l'isotopie des fragments d'ablation. Cette analyse ne peut être effectuée qu'après prélèvement avec un vacuum impactor et dépôt sur un disque de graphite. Il faut ajouter à cela que les fragments doivent au moins présenter un diamètre supérieur à la centaine de nanomètre afin d'être détectés par le SIMS ;
- la connectique extérieure au laser peut aussi être rincée avec de l'eau légèrement acidifiée qui sera ensuite analysée par ICP-MS. Cette mesure permettrait d'estimer la quantité de matière ainsi que l'isotopie des fragments d'ablation déposés dans la connectique entre le système d'ablation laser et l'ICP-MS.

## II.4. Etude de la méthode de dépôt et des matériaux supports pour le dépôt des particules

Le choix du matériau support pour le dépôt des particules ainsi que la méthode de dépôt sont des étapes importantes. Plusieurs critères influencent ce choix :

- le bruit de fond apporté par le support doit être minimal ;
- les particules ne doivent pas se déplacer lors de l'ablation ;
- les particules doivent être facilement repérables avec l'optique du laser ainsi qu'avec la technique de pré-localisation choisie.

Trois supports ont été testés : i) des disques de polycarbonate, identiques à ceux utilisés pour la technique de repérage par traces de fission, ii) des disques de graphite, identiques à ceux utilisés pour effectuer les analyses SIMS et iii) des disques de carbone collants (Agar Scientific, Essex, Royaume-Uni), montés sur des tamponnoirs, largement utilisés pour les recherches et caractérisations de particules par MEB grâce au caractère conducteur de la colle utilisée.

### II.4.1. Prélèvement et méthodes de dépôt

Tous les matériaux particuliers analysés durant cette thèse se présentent sous la forme de poudres sèches contenues dans des flacons. Afin de limiter les risques de contamination de l'environnement de travail lors de la préparation des dépôts, une fraction du matériau particulaire est mise en suspension dans de l'éthanol. Les étapes de prélèvement des particules et de mise en suspension sont effectuées dans des sacs-à-gants à usage unique.

Les dépôts sont ensuite effectués en mélangeant la suspension avec du collodion (mélange 1:2). Le mélange est ensuite déposé sur un support (disque de graphite ou disque de polycarbonate) et séché à l'air du laboratoire, protégé par une plaque en plastique afin d'éviter les contaminations atmosphériques. Ainsi, les particules sont fixées sur le support par une fine couche de collodion de quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Quelques dizaines à quelques centaines de particules sont typiquement déposées sur chaque disque. Pour les disques de carbone collants, la suspension est directement déposée sans collodion car les particules adhèrent directement à la colle conductrice. Cette dernière est légèrement dégradée par l'éthanol mais son pouvoir collant reste suffisant pour immobiliser les particules.

### **II.4.2. Avantages et inconvénients des différentes méthodes de localisation des particules**

Trois méthodes de localisation sont utilisées : directement avec l'optique du laser, à l'aide d'un MEB ou par traces de fission. Les avantages et inconvénients des trois méthodes sont résumés dans le Tableau 10.

**Tableau 10.** Tableau récapitulatif des avantages, inconvénients et performances des différentes méthodes de repérage utilisables pour l'analyse individuelle de particules.

Méthode de localisation	Optique du laser	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	Traces de fission (FT)
<b>Avantages</b>	Ne nécessite pas d'équipement supplémentaire.	Repérage automatisé, bien qu'une vérification soit nécessaire.	Identifie les particules d'uranium qui contiennent le plus d'isotopes fissiles ( $^{235}\text{U}$ ). Nécessite le dépôt sur des matériaux supports compatibles avec l'irradiation (par exemple polycarbonate) ; durée importante du traitement des échantillons ; nécessité d'avoir accès à un réacteur spécifique.
<b>Inconvénients</b>	Pas de distinction entre les poussières et les particules d'uranium.	Nécessite un support conducteur et plan.	
<b>Taille minimales détectable des particules*</b>	En théorie 700 nm En pratique ~ 1000 nm.	~ 500 nm en recherche automatique des particules ~ 100 nm en recherche non automatisée sur une fraction restreinte du dépôt.	~ 600 nm ; la taille minimale détectable peut être diminuée si le flux d'irradiation est augmenté.
<b>Durée du repérage</b>	Quelques minutes avant le tir.	1 à 2 jours.	12 jours (irradiation + repérage).
<b>Sélectivité</b>	Aucune sélectivité.	Particules d'uranium.	Particules d'uranium, surtout celles présentant les abondances en $^{235}\text{U}$ les plus élevées.
<b>Matériaux supports</b>	Tous.	Disques de graphite et carbone collants.	Disques de polycarbonate.

\* : Les valeurs sont données pour les instruments utilisés durant cette thèse : laser "LSX-213 G2+" (CETAC, Omaha, USA), MEB "Quanta 3D FEG" (FEI, Eindhoven, Pays-Bas).

La principale limitation du repérage par l'optique du laser est qu'il est impossible de distinguer les poussières environnementales des particules d'uranium. Or, dans des échantillons environnementaux, les particules d'uranium ne représentent qu'une infime fraction de l'ensemble des particules de toutes natures présentes dans l'échantillon. Cette méthode de repérage est donc

utilisable seulement pour des échantillons synthétiques pour lesquels seules des particules d'uranium ont été déposées.

Le résumé des méthodes montre que le choix du repérage par MEB ou par FT impose l'utilisation d'un support particulier. La principale différence entre les méthodes MEB et FT ne réside pas dans la taille des particules localisables mais, d'une part, dans la durée nécessaire pour effectuer le repérage, nettement plus courte dans le cas du MEB et d'autre part, dans la sélectivité très précieuse de la technique FT à l'égard des particules constituées d'uranium enrichi. Toutefois, il faut souligner la nécessité pour la technique FT d'avoir accès à un réacteur nucléaire présentant des caractéristiques spécifiques : flux intense de neutrons et faible quantité de neutrons rapides.

### II.4.3. Etude des blancs

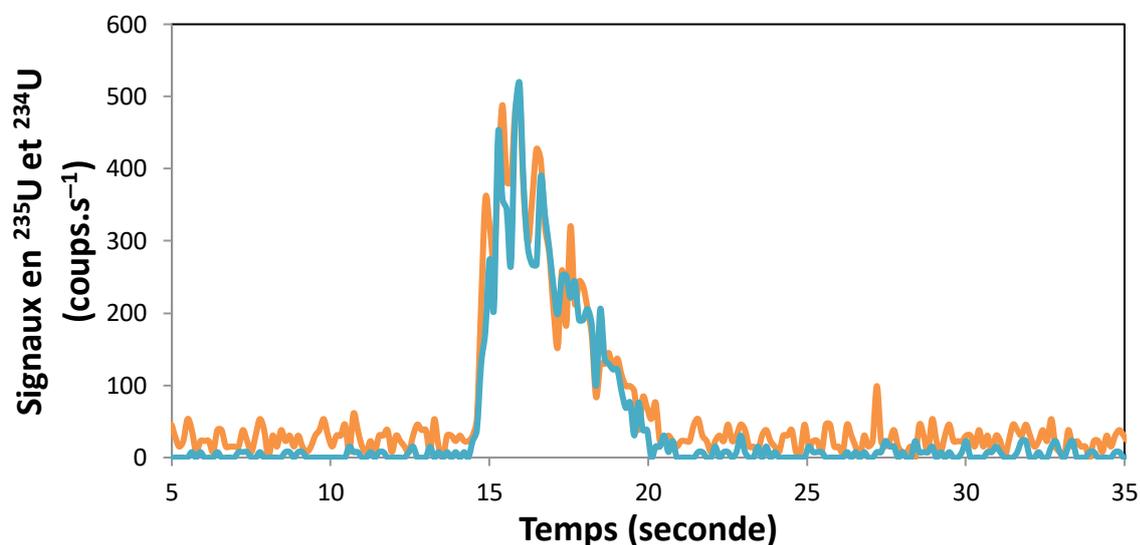
#### II.4.3.a. Disques de polycarbonate et de graphite

Les blancs de ces deux supports avec un dépôt éthanol/collodion ont déjà été évalués dans la partie II.3. Les résultats sont résumés dans le [Tableau 8](#). Les signaux intégrés moyens sur 10 répétitions pour chaque disque sont similaires aux incertitudes près. De plus, pour les deux supports, aucune augmentation significative du bruit de fond n'est observée lors de l'ablation, en comparaison avec le signal enregistré pendant les 10 secondes avant le tir. Le bruit de fond issu de l'ablation du matériau support, polycarbonate et graphite, et du collodion est négligeable par rapport aux signaux produits par l'ablation de particules d'uranium dont les ordres de grandeur pour des particules micrométriques et sub-micrométriques sont résumés dans le [Tableau 11](#).

#### II.4.3.b. Disques de carbone collants

Lorsque des ablations sont effectuées sur un disque de carbone collant vierge et dans les mêmes conditions que les particules d'uranium, des signaux d'intensités égales sont systématiquement observées sur les masses des isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$ , comme cela est illustré sur la [Figure 12](#). Un signal d'intensité similaire est aussi mesuré à la masse de l'isotope  $^{236}\text{U}$ . En revanche, aucun signal n'est détecté pour l'isotope  $^{238}\text{U}$  en raison de l'utilisation d'une cage de Faraday dont le bruit de fond est beaucoup plus élevé. Ces signaux sont probablement dus à des recombinaisons polyatomiques des impuretés élémentaires et/ou organiques présentes au sein de la colle conductrice. En effet, d'après les données du fournisseur, ces disques contiennent des traces de silicium, de fer, de manganèse, de

sodium, d'aluminium, de phosphore et de soufre. Cependant, la colle conductrice est principalement composée d'une matrice polymère, le poly-méthacrylate de méthyle (PMMA,  $(C_5H_8O_2)_n$ ), qui peut également être à l'origine d'interférences moléculaires aux masses élevées.



**Figure 12.** Signaux associés aux isotopes  $^{234}\text{U}$  (courbe bleue) et  $^{235}\text{U}$  (courbe orange) obtenus pour l'ablation d'un disque de carbone collant sans aucun dépôt, réalisé dans les mêmes conditions que pour des particules.

Une comparaison entre les signaux intégrés obtenus pour les disques de carbone collants et les gammes de signaux intégrés pour différentes tailles de particules est réalisée dans le [Tableau 11](#). Les particules analysées n'ont pas été déposées sur des disques de carbone collant mais sur des disques de polycarbonate et de graphite dont la contribution du blanc a été déterminée comme négligeable par rapport aux signaux mesurés. A contrario, pour les particules sub-micrométriques, et plus particulièrement pour les isotopes mineurs, il apparaît que le bruit de fond des disques de carbone collants n'est pas négligeable. En effet, le bruit de fond relevé pour l'isotope  $^{234}\text{U}$  et lié à l'ablation de la colle des disques apparaît du même ordre de grandeur que le signal intégré moyen obtenu pour des particules sub-micrométriques dont les diamètres sont compris entre 280 et 600 nm.

**Tableau 11.** Comparaison entre les signaux intégrés obtenus pour les blancs effectués sur les disques de carbone collants et ceux mesurés pour des particules de tailles micrométrique et sub-micrométrique. Les particules ont été analysées sur des disques de polycarbonate pour les particules micrométriques et des disques de graphite pour les particules sub-micrométriques. Les incertitudes correspondent aux écart-types sur les mesures effectuées.

Signaux intégrés	<sup>234</sup> U (coups)	<sup>235</sup> U (coups)	<sup>236</sup> U (coups)	<sup>238</sup> U (V)
<b>Disque de carbone collant</b>	950 ± 165	1050 ± 170	710 ± 115	(1,4 ± 0,5)×10 <sup>-3</sup>
<b>Moyennes pour des particules micrométriques</b>	(1,1 ± 0,9)×10 <sup>5</sup>	(2,5 ± 1,4)×10 <sup>7</sup>	(1,6 ± 1,5)×10 <sup>5</sup>	7,5 ± 4,2
<b>Minimum/maximum pour des particules micrométriques</b>	3800/3,5×10 <sup>5</sup>	5,7×10 <sup>5</sup> /5,1×10 <sup>7</sup>	5600/5,7×10 <sup>5</sup>	0,17/15,5
<b>Moyennes pour des particules sub-micrométriques</b>	1440 ± 1380	(1,8 ± 1,8)×10 <sup>5</sup>	/	0,4 ± 0,4
<b>Minimum/maximum pour des particules sub-micrométriques</b>	125/6300	1,7×10 <sup>4</sup> /7,9×10 <sup>5</sup>	/	0,03/1,9

/ : l'échantillon ne contient pas de <sup>236</sup>U

En conclusion, l'utilisation des disques de carbone collants est possible à condition que le bruit de fond soit parfaitement évalué (intensité, reproductibilité) et que les résultats obtenus pour des particules d'uranium soient corrigés en conséquence. Toutefois, cette correction augmentera les incertitudes et les limites de détection pour les isotopes mineurs. Pour des particules sub-micrométriques, les isotopes mineurs peuvent ne pas être détectables à cause du bruit de fond élevé apporté par le support.

## II.5. Optimisation des paramètres du couplage par l'application d'un plan d'expériences

Afin d'étudier l'influence d'un nombre assez élevé de facteurs (une dizaine) sur la mesure des rapports isotopiques par couplage LA-ICP-MS, nous avons retenu une approche initiale basée sur un plan d'expériences [17]. Les plans d'expériences s'appuient sur un modèle empirique, c'est-à-dire basé sur l'expérience et qui ne nécessite pas d'hypothèses sur le phénomène ou le système étudié. Ils permettent d'établir une relation de causalité entre :

- des « facteurs » que l'on peut faire varier expérimentalement ;
- et les « réponses » du système étudié.

La relation causale entre les facteurs et les réponses s'exprime comme relation fonctionnelle liant, dans le domaine expérimental étudié, chacune des réponses  $Y$  aux facteurs  $X_i$ . La relation est vraie à une erreur expérimentale  $\varepsilon$  près :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) + \varepsilon \quad (1)$$

En pratique, afin de faciliter les calculs, un modèle polynomial est fréquemment utilisé. Le modèle utilisé est généralement de degré faible. Un modèle simple, couramment mis en œuvre, est le modèle du premier degré sans interactions, défini par l'équation suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \times X_i + \varepsilon \quad (2)$$

Avec  $a_i$  les coefficients du modèle empirique, qui sont déterminés par régression sur les valeurs expérimentales.

Les interactions entre facteurs sur la réponse étudiée peuvent aussi être prises en compte, ce qui fait apparaître des termes croisés dans un modèle du premier degré avec interaction :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \times X_i + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n a_{ij} \times X_i \times X_j + \varepsilon \quad (3)$$

S'il apparaît pertinent de modéliser par une surface de réponse, l'expérimentateur réalisera un plan adapté à la détermination d'un modèle du second degré (ici un modèle sans interactions) :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \times X_i + \sum_{i=1}^n a_{ii} \times X_i^2 + \varepsilon \quad (4)$$

En cas de nécessité, les interactions entre les paramètres sur la réponse étudiées peuvent aussi être prises en compte, le degré du polynôme peut être augmenté (situation rare).

Dans une étude expérimentale par plan d'expériences, la matrice d'expérimentation (le "design expérimental") est obtenue à partir de matrices tabulées, disponibles dans la littérature sous forme codée :

- - 1 : niveau minimal retenu pour le facteur étudié ;
- + 1 : niveau maximal retenu pour le facteur étudié ;

- 0 : niveau intermédiaire.

Dans la quasi-totalité des cas, la matrice tabulée est optimale (au sens mathématique) pour la détermination des coefficients  $a_i$ .

Bien évidemment, la matrice d'expérimentation, pour des raisons pratiques de limitation du nombre d'expériences, ne demandera pas la réalisation de toutes les combinaisons des différents niveaux de tous les facteurs. Le plan factoriel complet, qui teste toutes ces combinaisons nécessiterait  $2^n$  expériences pour  $n$  facteurs à deux niveaux, ce qui devient rapidement prohibitif. La matrice choisie, de taille nettement réduite par rapport au plan factoriel complet, englobe un volume maximal dans l'espace des facteurs, pour le nombre d'expériences retenu.

L'étude par plan d'expériences est intervenue en phase « amont » de notre étude. Nous l'avons donc utilisé pour « cribler » les facteurs, c'est-à-dire obtenir une hiérarchie de l'importance de leur effet sur les réponses étudiées. Cette hiérarchie de l'effet des facteurs correspond à la hiérarchie des coefficients  $a_i$  (pour un modèle en variables codées [-1 ; +1]) et est couramment visualisée par un diagramme de PARETO.

Après analyse du processus, nous avons identifié dix facteurs susceptibles d'avoir une influence sur les réponses étudiées : débit d'hélium, fluence du laser, fréquence de tir du laser, diamètre du faisceau laser, nombre de répétitions par ablation, temps d'intégration de l'ICP-MS, « *idle time* » ou temps de changement de configuration des détecteurs qui ne peut être nul même si une seule configuration de cage est utilisée, débit de nébulisation, profondeur de la torche ou écart entre la torche et le cône échantillonneur et nombre d'analyses effectuées.

Pour chacun de ces facteurs des valeurs minimales et maximales ont été fixées en tenant compte des possibilités expérimentales. Il en est de même pour les "moyennes" (le point "central"), qui dépend des capacités des instruments utilisés et peut, pour certains facteurs, ne pas être la moyenne numérique des maximales et des minimales. Les valeurs expérimentales sont résumées dans le Tableau 12. Il nous apparaîtra clairement *in fine* que certains paramètres comme le débit de nébulisation et la profondeur de la torche gagnent à être optimisés quotidiennement. Le plan de criblage, dont les expérimentations sont résumées dans le Tableau 13 a été appliqué successivement à deux échantillons : i) le verre de référence NIST 612, échantillon massif, et ii) le concentré minier « Bolet », échantillon particulaire. Pour l'échantillon « Bolet », les particules ont été déposées sur un disque de polycarbonate avec un mélange collodion/éthanol.

**Tableau 12.** Tableau récapitulatif des facteurs analysés ainsi que les valeurs utilisées.

<b>Facteur</b>	<b>Valeur minimale</b>	<b>Valeur maximale</b>	<b>Valeur point central</b>
<b>Débit d'hélium (mL.min<sup>-1</sup>)</b>	350	450	400
<b>Fluence du laser (mJ.cm<sup>-2</sup>)</b>	3	18	11
<b>Fréquence de tir (Hz)</b>	1	20	10
<b>Diamètre du faisceau (μm)</b>	25	150	100
<b>Nombre de répétitions par ablation</b>	10	60	35
<b>Temps d'intégration (ms)</b>	8	524	262
<b>« idle time » (s)</b>	0,1	0,5	0,3
<b>Nombre d'analyses</b>	5	20	13
<b>Débit de nébulisation (L.min<sup>-1</sup>)</b>	0,55	0,85	0,65
<b>Profondeur de la torche (mm)</b>	-2000	-3500	-2750

Tableau 13. Tableau récapitulatif des expérimentations effectuées.

Expérimentation	Débit d'hélium (mL.min <sup>-1</sup> )	Fluence du laser (mJ.cm <sup>-2</sup> )	Fréquence de tir (Hz)	Diamètre du faisceau (µm)	Nombre de répétitions par ablation	Temps d'intégration (ms)	« idle time » (s)	Nombre d'analyses	Débit de nébulisation (L.min <sup>-1</sup> )	Profondeur de la torche (mm)
1	450	3	1	150	10	8	0,5	20	0,85	-3500
2	450	18	20	25	10	8	0,1	20	0,85	-2000
3	350	18	1	150	60	8	0,1	5	0,85	-2000
4	450	3	1	25	10	524	0,1	5	0,55	-2000
5	450	18	20	25	60	8	0,5	5	0,55	-3500
6	450	18	1	150	60	524	0,1	20	0,55	-3500
7	350	18	1	25	10	524	0,5	5	0,85	-3500
8	350	3	1	25	60	8	0,5	20	0,55	-2000
9	350	3	20	25	60	524	0,1	20	0,85	-3500
10	450	3	20	150	60	524	0,5	5	0,85	-2000
11	350	18	20	150	10	524	0,5	20	0,55	-2000
12	350	3	20	150	10	8	0,1	5	0,55	-3500
13	400	11	10	100	35	262	0,3	13	0,65	-2750

Le premier plan d'expérience a été réalisé sur le matériau de référence NIST 612 qui est massif et homogène. Les réponses observées sont le nombre de coups/s maximal mesuré pour l'isotope  $^{234}\text{U}$  et l'écart du rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  par rapport à la valeur vraie. Compte tenu de la forte dynamique du signal de l'isotope  $^{234}\text{U}$  sur le domaine étudié, nous avons choisi de modéliser le logarithme décimal de ce signal.

Chaque expérimentation figurant dans le Tableau 13 a été réalisée :

- une fois pour les points de l'hypercube (lignes 1 à 12) ;
- dix fois pour le point central (ligne 13), afin d'obtenir une estimation de la variabilité expérimental au milieu du domaine expérimental étudié.

Les traitements statistiques et les graphiques ont été réalisés avec Statistica version 12 (Statsoft Inc, USA). Pour le signal de l'isotope  $^{234}\text{U}$ , le diagramme de Pareto obtenu, voir image A de la Figure 13, met visuellement en évidence que 5 facteurs sur les 10 étudiés ont un effet significatif (pour un risque alpha de 5 %) : le nombre de répétitions par ablation, le temps d'intégration, la taille du faisceau, le débit de nébulisation et le nombre d'analyses effectuées. A part le nombre d'analyses effectuées la hiérarchie des effets sur le maximum du signal de l'isotope  $^{234}\text{U}$  est prévisible. En effet, plus le nombre de répétition est élevé, plus la quantité de matière ablatée est importante ce qui permet de maximiser l'intensité du signal. Ce raisonnement est aussi applicable au diamètre du faisceau. A contrario, lorsque le temps d'intégration est augmenté, le signal mesuré en coups. $\text{s}^{-1}$  est moyenné sur une plus longue période, ainsi afin de maximiser le signal il faut utiliser un temps d'intégration le plus court possible. Pour finir, un débit de nébulisation faible est un facteur présentant une influence non négligeable mais qui doit être optimisé quotidiennement afin de maximiser la sensibilité de l'ICP-MS. De plus, ce facteur dépend d'autres débits de gaz comme le débit d'hélium provenant du laser mais aussi les débits d'argon et d'azote provenant du désolvateur.

Pour l'écart du rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , tous les facteurs, à l'exception de la taille de la taille du faisceau (spot size) ont des effets significatifs. De ces résultats il n'est pas possible de déterminer les valeurs optimales des paramètres étudiés. Toutefois, cela permet de souligner l'importance de l'optimisation de ces paramètres afin d'obtenir des rapports isotopiques justes.

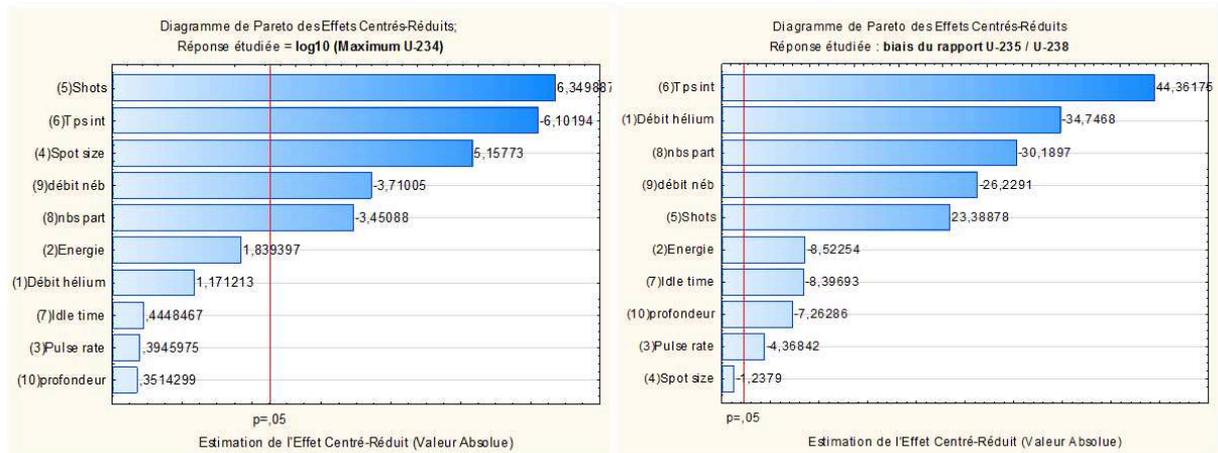


Figure 13. Diagramme de Pareto associé au nombre de coups maximal mesuré pour l'isotope  $^{234}\text{U}$  (figure A) et diagramme de Pareto associé à la réponse à l'écart du rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesuré par rapport à la valeur vrai (figure B).

Nous avons donc pu constater à l'étude des résultats que le sens et l'intensité des effets peuvent être liés au caractère massif du matériau de référence. De plus, certaines réponses comme l'intensité des signaux, à paramètres d'ablation égaux, sont dépendants de la matrice analysée. Or cette étude a été effectuée sur un verre et les échantillons analysés durant cette thèse sont composés d'oxydes métalliques. Ainsi, le caractère particulière de l'échantillon « Bolet » et sa composition (oxyde métallique) sont susceptibles de modifier profondément cette hiérarchie des effets, notamment pour la taille du faisceau et le nombre de tir.

De ce fait, le même plan d'expériences résumé dans le Tableau 13 a été appliqué à des particules provenant du concentré minier « Bolet ». La réponse initialement étudiée était l'intensité maximale du signal en  $^{234}\text{U}$ . Cependant, l'examen des courbes de réponse, soit le signal de  $^{234}\text{U}$  en fonction du temps, révèle des aspects très différents comme l'illustre la Figure 14. Cet aspect est apparu en cours d'analyse comme une réponse car elle résulte des processus physiques mis en jeu lors de l'analyse. Cette réponse a donc été utilisée pour évaluer l'influence des paramètres. En effet, il existe des différences marquées entre les « bonnes » courbes, telle que celles obtenues lors des expériences 10, 11, et 13, qui laissent supposer une ablation et une atomisation satisfaisante et les « mauvaises » courbes, comme celles obtenues lors des expériences 2 et 8 dont les courbes sont présentées sur la Figure 14. Ainsi, afin de prendre en compte cet aspect, la technique dite du « duel valué » a été utilisée [18]. Cette technique est basée sur la comparaison de deux objets qui est effectuée successivement pour toutes les paires d'expérimentations et est définie comme suit, pour deux expérimentations A et B discriminées en fonction de leur aspect :

- si  $A \gg B$  alors 3 points pour A et 0 pour B ;
- si  $A > B$  alors 2 points pour A et 0 pour B ;
- si  $A = B$  alors 0,5 point pour A et B.

Les cotations obtenues pour chaque comparaison sont ensuite cumulées, la cotation la plus élevée représentant l'expérimentation qui a donné les plus « belles » courbes. Cette technique étant subjective, elle a donc été effectuée par trois personnes indépendantes. Trois cotations cumulées propres à chacun des juges sont ainsi obtenues. Les diagrammes de Pareto des notes données par les trois juges sont présentés en Figure 15.

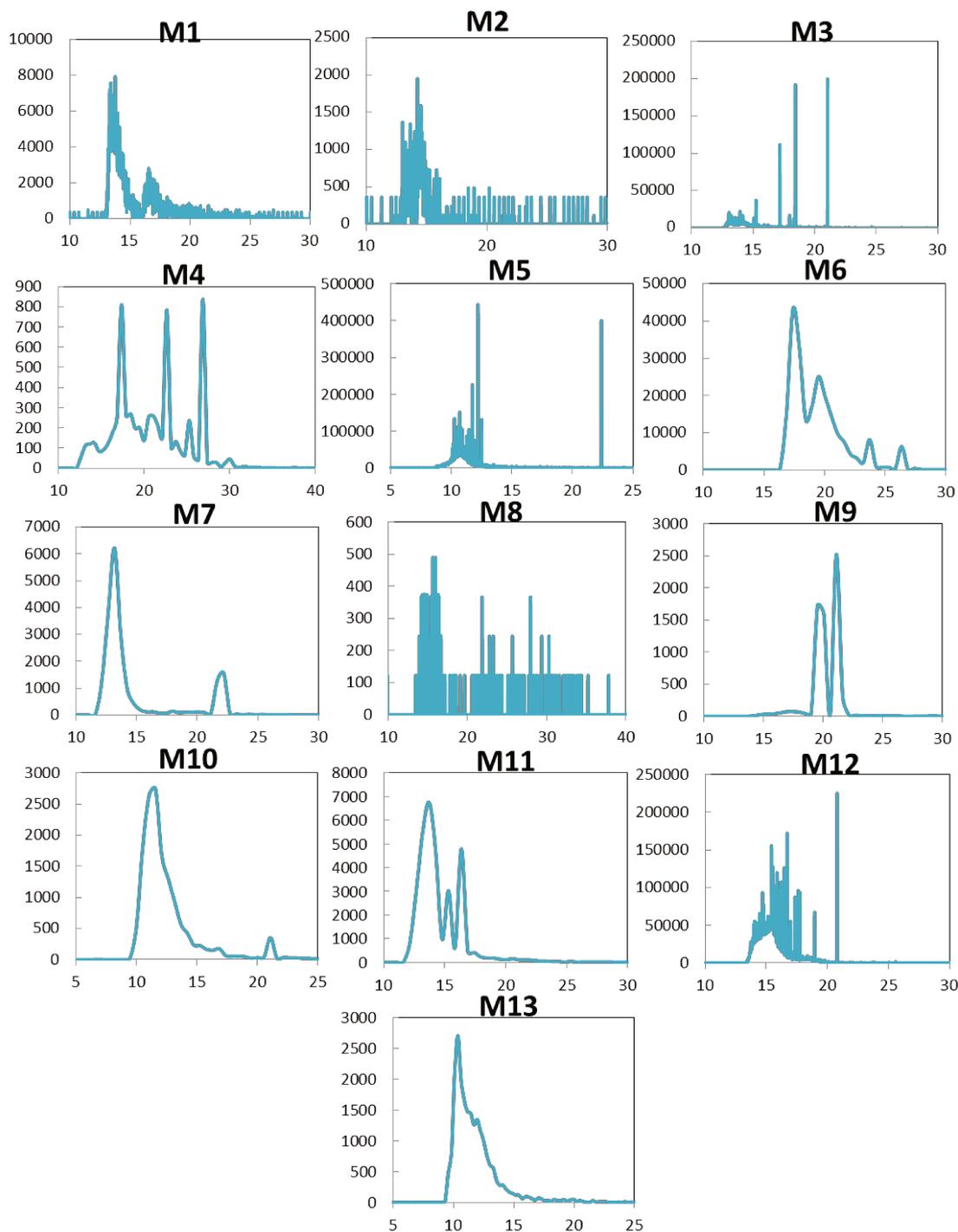


Figure 14. Evolution des signaux caractéristiques de  $^{234}\text{U}$  obtenus pour toutes les expérimentations effectuées à partir des particules du matériau « Bolet ».

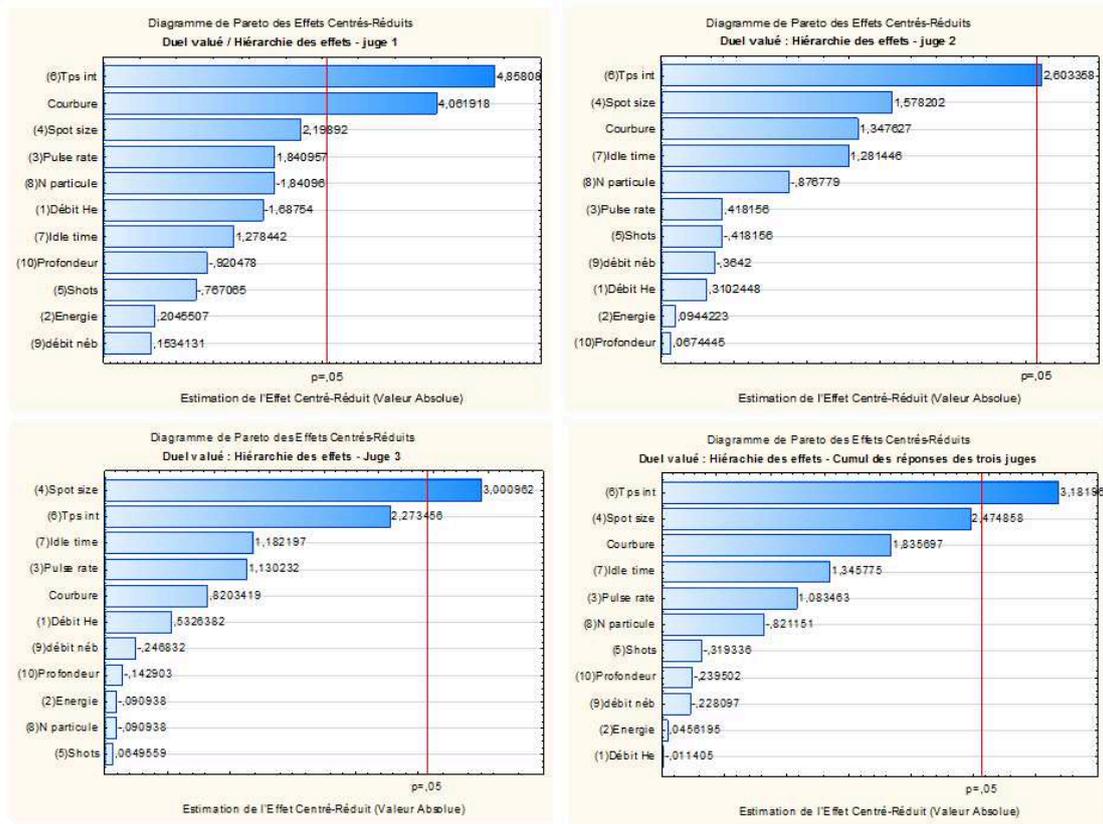


Figure 15. Diagramme de Pareto obtenu pour la technique de « duel valué » pour le plan d'expérience effectué sur des particules « Bolet », avec les réponses des juges 1, 2 et 3. et la réponse cumulée des trois juges.

Dans un premier temps, on constate que l'ordre des effets principaux varie selon le juge. Toutefois, ce sont les mêmes facteurs qui se retrouvent comme ayant un effet prépondérant, En outre, le signe de l'effet (contributif au signal de l'isotope  $^{234}\text{U}$ , ou minorant cette réponse,) est toujours le même quel que soit le juge. Nous avons choisi de faire apparaître un effet "courbure" qui est significatif pour un des juges. Cela signifie, dans ce cas précis, que le point central de notre plan d'expériences ne peut être valablement prédit par le modèle du premier degré qui a été postulé et qui est estimé à partir des points de l'hyper cube. Cela ne met pas en question la capacité du modèle à quantifier les effets. Hors courbure, les deux premiers facteurs sont communs aux trois juges avec un ordre variable soit la taille du faisceau laser et le temps d'intégration. Le troisième et quatrième facteur les plus importants sont en fonction des juges soit : i) l' « idle time », ii) la fréquence de tir ou iii) le nombre de particules ablatées. Or le nombre de particule est un facteur qui ne peut pas être fixé dans le cadre d'échantillons « réels ». Il ne sera donc pas fixé dans la suite de la thèse.

Ainsi, si l'on moyenne tous les résultats obtenus par les trois juges, il est possible d'en déduire que l'optimum est obtenu pour une durée d'intégration, une taille de faisceau et une fréquence maximale. Or, ces résultats ne sont pas compatibles avec les prérequis de l'analyse individuelle de particules. En effet, les signaux produits par l'ablation laser pour de telles particules durent entre 1 et 8 s alors que le plan d'expérience préconise un temps d'intégration de 0,5 s, ce qui limite grandement le nombre de cycles de mesures pour les calculs des rapports isotopiques. Le temps d'intégration doit donc être diminué afin d'obtenir un nombre significatif de cycles d'intégration. En effet, [Donard et al. \[19\]](#) ont observé que, pour moins de 10 cycles de mesures par isotope, les incertitudes expérimentales ne sont plus cohérentes avec les incertitudes théoriques. La principale cause de ce phénomène est liée à des temps d'intégration trop longs pour des signaux transitoires. Ainsi, lorsque le temps d'intégration est trop long, le signal mesuré n'est plus représentatif de l'arrivée réelle des isotopes dans les détecteurs. Les auteurs conseillent donc d'optimiser le temps d'intégration afin d'avoir un nombre de cycles de mesures supérieur à 30 pour chaque isotope. Ces résultats confirment ceux obtenus lors d'une étude antérieure réalisée par [Pettke et al. \[20\]](#).

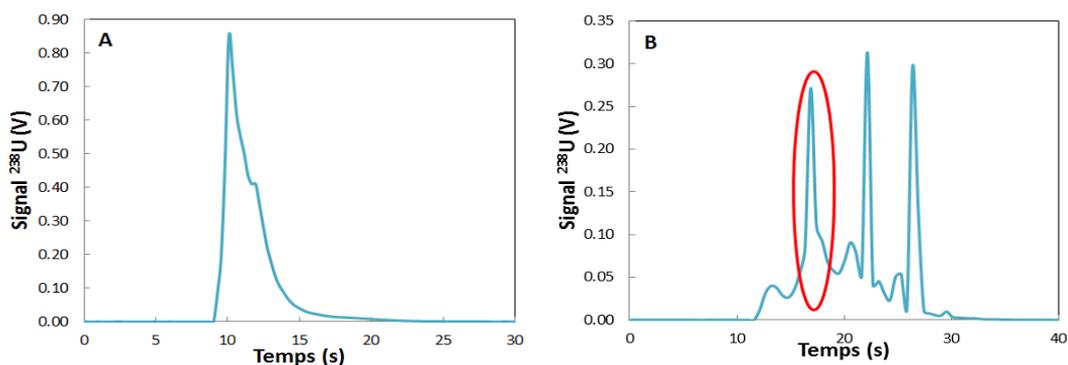
Par ailleurs, avec le diamètre de faisceau maximal (150  $\mu\text{m}$  pour le système d'ablation laser utilisé) recommandé par les conclusions du plan d'expériences, il n'est pas possible d'assurer l'analyse de particule individuelle (lors de la préparation d'échantillons, l'écart entre les particules est de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, plus le diamètre du faisceau laser est élevé, plus le risque d'analyser simultanément plusieurs particules est important. Or, compte-tenu de l'incertitude sur le repositionnement qui est au plus d'une dizaine de  $\mu\text{m}$ , un diamètre de 20 à 30  $\mu\text{m}$  est suffisant. En outre, plus le diamètre est élevé et plus la densité d'énergie incidente est faible, et elle peut devenir insuffisante pour ablater la particule.

Pour conclure, la méthode utilisée permet de se familiariser avec l'influence des paramètres du couplage LA-ICP-MS. Cependant, dans le cas de notre étude, elle n'a pas permis de déterminer les paramètres optimaux adaptés aux analyses de particules d'uranium individuelles. Ainsi, les paramètres utilisés seront les suivants : un flux d'hélium de 0,4 L.min<sup>-1</sup>, une fréquence de tir de 10 Hz, un diamètre de faisceau laser d'au plus 50  $\mu\text{m}$  et 30 tirs par ablation.

## II.6. Comparaison des calculs des rapports isotopiques

### II.6.1. Signaux produits par le couplage LA-ICP-MS

L'une des caractéristiques des signaux produits par le couplage LA-ICP-MS est leur irrégularité. En effet, au contraire des signaux obtenus par ICP-MS en introduction classique par voie liquide (nébulisation de la solution à analyser) qui sont généralement très stables pendant la totalité de la mesure (plusieurs minutes à quelques dizaines de minutes), l'ablation de particules de taille micrométrique produit des signaux transitoires et brefs (quelques secondes à quelques dizaines de secondes) qui présentent des variations d'intensité importantes et très rapides (voir Figure 16). Les signaux isotopiques observés correspondent au cumul des mesures des fragments d'ablation, qui sont plus ou moins volumineux (de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres [21, 22]) et arrivent plus ou moins rapidement dans le plasma. En général, les signaux produits par l'ablation d'une particule forment un signal caractérisé par une augmentation très rapide des intensités, qui atteignent un maximum en moins d'une seconde, puis décroissent plus lentement jusqu'au bruit de fond (voir Figure 16A). Cette tendance générale est souvent modulée par l'apparition de brusques augmentations d'intensité (voir Figure 16B), qui correspondent vraisemblablement à l'arrivée de fragments d'ablation plus volumineux ou à l'arrivée simultanée de plusieurs fragments d'ablation au sein du plasma. Selon Gschwind et al. [23], Liu et al. [24] et Olesik et al. [25], la durée de mesure d'un unique fragment d'ablation laser est très brève, de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{s}$ . Cette durée est plus courte que les durées d'acquisition minimales (au moins une milliseconde) qui peuvent être fixées pour la plupart des ICP-MS. Ainsi, deux acquisitions successives effectuées avec un compteur d'ions concernent forcément des fragments d'ablation différents. En conséquence, l'utilisation d'un appareil ICP-MS à simple-collection, avec lequel les différents isotopes sont mesurés de façon séquentielle avec un seul détecteur, est moins adaptée à l'analyse des signaux issus de l'ablation laser qu'un ICP-MS multi-collection. D'ailleurs, les reproductibilités relatives internes et externes obtenues par différents auteurs [2, 4, 19, 26-29] avec des couplages LA-ICP-MS simple-collection sont au mieux de quelques pourcents.



**Figure 16.** Exemples de signaux obtenus par ablation laser – ICP-MS ; à gauche : signal relativement régulier avec peu de variations très brèves d'intensité, à droite : signal très instable avec des variations rapides d'intensité.

Ainsi, il apparaît nécessaire de coupler l'ablation laser avec un ICP-MS multi-collection, pour lequel tous les isotopes sont mesurés simultanément afin d'atteindre les mêmes justesses et reproductibilités que celles obtenues par FT-TIMS et SIMS. Pour autant, les auteurs [9, 30, 31] qui ont abordé la mesure de signaux transitoires à variations rapides (signal proche d'un « Dirac ») avec des ICP-MS multi-collection mentionnent l'existence de biais sur les rapports isotopiques liés aux temps de réponse variables des différents détecteurs. Le biais est particulièrement important lorsque l'un des isotopes est mesuré sur un compteur d'ions et l'autre avec une cage de Faraday. Ce phénomène de décalage des temps de réponses a été étudié par plusieurs auteurs [9, 30, 31] et nécessite une correction appropriée. Cet aspect sera décrit plus en détail dans le paragraphe II.6.3.

Pour conclure, les calculs des rapports isotopiques en couplage ablation laser – ICP-MS nécessitent, en plus des corrections habituelles en mesure isotopique par ICP-MS (bruit de fond, biais de masse, taux d'hydrures d'uranium et gains des détecteurs), de tenir compte de l'influence des augmentations brutales d'intensité sur la réponse des détecteurs. Il est également nécessaire de déterminer les bornes des signaux issus de l'ablation. Par conséquent, le traitement des signaux représente une part essentielle du développement d'une méthode d'analyse particulière par ablation laser – ICP-MS.

### II.6.2. Calcul du bruit de fond et détermination du signal de la particule

La détermination et la correction du bruit de fond sont particulièrement importantes dans le cas des isotopes mineurs ( $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ ) car une sur- ou sous-évaluation de celui-ci engendre un biais des

rapports isotopiques. De plus, le bruit de fond doit être déterminé pour chaque particule car il peut varier au cours d'une session d'analyses (voir [chapitre V](#)).

Le bruit de fond pour chaque masse est mesuré pendant 10 s avant l'arrivée des fragments d'ablation dans le plasma et la moyenne obtenue est soustraite au signal correspondant à l'ablation de la particule. Le début et la fin du signal provenant de l'ablation de la particule doivent être déterminés. Pour cela, l'ensemble des cycles de mesures doivent être comparés au bruit de fond. Pour chaque isotope, lorsque le signal de l'isotope d'intérêt est 3 fois supérieur à l'écart-type sur le bruit de fond alors le signal est considéré comme détecté. Tous les calculs expliqués dans la suite de ce chapitre sont effectués avec des signaux corrigés du bruit de fond.

### II.6.3. Etude du temps mort et du décalage temporel

Deux phénomènes, liés au fonctionnement des différents détecteurs, peuvent entraîner des biais sur les rapports isotopiques. Le premier est le temps mort des compteurs d'ions et le second est la variabilité des temps de réponse des détecteurs.

#### II.6.3.a. Correction du temps mort

Le temps mort des compteurs d'ions est la durée durant laquelle le système de comptage ne peut pas enregistrer l'arrivée de nouveaux ions après l'impact d'un ion précédent. Il s'agit d'une caractéristique à la fois du détecteur et de l'électronique du compteur d'ions [32]. Cela induit une perte relative de comptage qui augmente avec le taux de comptage.

Le temps mort est corrigé par l'instrument selon la formule suivante :

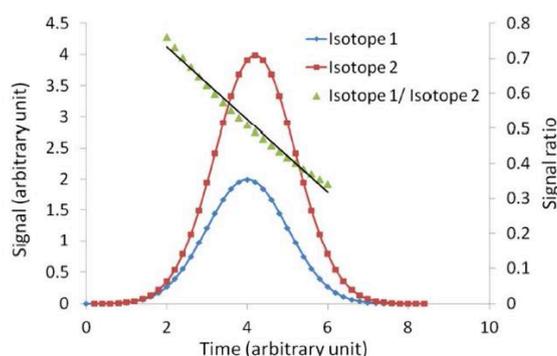
$$n' = \frac{n}{1 - \tau \times n} \quad (5)$$

Où  $n$  et  $n'$  sont respectivement les taux de comptage brut et corrigé du temps mort (coups·s<sup>-1</sup>) et  $\tau$  une constante, généralement de l'ordre de quelques ns à quelques dizaines de ns, appelée constante de correction du temps mort. Cette dernière est spécifique à chaque compteur d'ions. Elle doit être déterminée précisément et sa valeur vérifiée périodiquement car une sous-estimation ou une

surestimation de cette valeur engendre un biais sur la mesure d'un rapport isotopique lorsque l'isotope majeur présente un taux de comptage élevé (typiquement à partir de  $10^5$  coups·s<sup>-1</sup>).

### II.6.3.b. Etude des temps de réponse variable des détecteurs

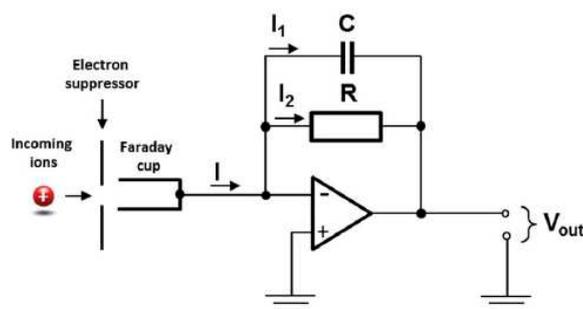
Lors des mesures par ICP-MS multi-collection de signaux à variations très rapides (voir Figure 16), les rapports isotopiques présentent des biais dus aux différences entre les temps de réponse des détecteurs par rapport aux changements rapides des taux de comptage [9-11 30, 31, 33-35]. Les rapports isotopiques observés au cours de ces signaux transitoires ne sont donc pas constants (Figure 17). L'effet retard apporté par les cages de Faraday à la restitution des signaux est compris entre 100 ms et 300 ms selon l'amplificateur des cages de Faraday [30]). Les temps de réponse sont nettement plus faibles avec les compteurs d'ions (quelques ms). Il en résulte qu'il est indispensable de corriger ce phénomène lorsqu'un compteur d'ions et une cage de Faraday [11, 33, 34] sont utilisés. A contrario, le décalage temporel entre deux cages de Faraday peut être négligé si les préamplificateurs des deux détecteurs présentent des temps de réponse similaires [9, 31]. Plusieurs auteurs proposent des méthodes de corrections basées sur la synchronisation des signaux des isotopes [9, 30, 31]. Dans cette partie, seules les méthodes utilisées seront présentées.



**Figure 17.** Reproduction de la courbe théorique de Claverie et al. [9] représentant les signaux transitoires enregistrés par deux détecteurs différents. Ces signaux présentent un léger décalage entre leurs délais de réponse. Le détecteur utilisé pour l'isotope 1 (points bleus) répond plus rapidement à un signal transitoire que celui utilisé pour la mesure de l'isotope 2 (carrés rouges). Les triangles verts représentent les rapports isotopiques associés.

### II.6.3.b.i. Détermination des temps de réponse des cages de Faraday

Dans le cas où les deux isotopes sont mesurés avec des cages de Faraday, la différence de temps de réponse est due aux amplificateurs associés aux détecteurs utilisés [30, 31]. Le fonctionnement d'une cage de Faraday peut être schématisé par un circuit Résistance-Capacité classique (Figure 18). Le condensateur sert à décharger la résistance du circuit. On peut ainsi modéliser le temps de réponse d'un amplificateur par une constante de premier ordre ( $\tau$ ) (égale à environ 100 ms pour un amplificateur  $10^{11} \Omega$  d'un Neptune [30, 31]) qui est celle d'un circuit RC avec  $\tau = RC$  où R est la valeur de la résistance ( $10^{11} \Omega$  pour les détecteurs utilisés) et C est la valeur de la capacité ( $\sim 10^{-12} \text{ F}$ ) du condensateur. Une méthode pour déterminer cette constante  $\tau$  va être présentée par la suite dans ce paragraphe ainsi que les résultats obtenus pour l'ICP-MS/MC utilisé au cours de ce travail.



**Figure 18.** Schéma du circuit électronique d'une cage de Faraday. C, R et I sont respectivement le condensateur, la résistance et l'intensité du courant d'ions. D'après la loi du courant de Kirchoff :  $I = I_1 + I_2$ , où  $I_1$  et  $I_2$  sont les courants traversant le condensateur et la résistance [30].

Gourgiotis et al. [31] ont développé une méthode pour déterminer la constante de premier ordre de tous les amplificateurs d'un ICP-MS/MC. Cette méthode est basée sur la courbe de décroissance du signal après interruption d'un courant constant appliqué aux amplificateurs. Une procédure automatique (decay adjust test : procédure Decay DAC) disponible sur l'instrument utilisé (Neptune Plus, Thermo-Fisher) assure une décharge rapide des amplificateurs afin d'enregistrer un nouveau signal. Le DAC (« digital-to-analogue converter ») est un système électronique qui permet de convertir les données digitales en données analogiques. Ainsi, lors de l'enregistrement du signal de décroissance, plusieurs valeurs de compensation sont automatiquement testées (valeur de Decay DAC). La valeur de DAC optimale est celle qui assure la décroissance la plus rapide, tout en limitant les oscillations du signal une fois celui-ci revenu à la ligne de base.

Gourgiotis et al. [31] ont constaté que la première partie de ces courbes de décroissance suit une loi exponentielle simple. Ainsi, cette portion des courbes est utilisée afin de calculer les constantes de premier ordre des amplificateurs. L'équation suivante est utilisée :

$$V_{norm}(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6)$$

où  $V_{norm}$  est le signal normalisé par rapport au signal maximal et  $\tau$  la constante de temps de l'amplificateur. Cette équation est ajustée afin de correspondre aux courbes de décroissance obtenues pour chaque valeur de DAC. La détermination de ces constantes de temps a permis de montrer que même de faibles différences de temps de réponse entraînent un biais isotopique lors de l'acquisition de signaux transitoires. Cependant, pour une paire d'amplificateurs présentant un décalage inférieur à 1 ms, la dérive isotopique est généralement plus petite que la précision analytique et donc aucune dérive significative ne peut être observée [30]. Ainsi, dans le cas où cette différence est largement inférieure au temps d'acquisition des signaux (131 ms), alors le phénomène de décalage entre les temps de réponse des deux amplificateurs sera considéré comme négligeable et ne sera pas corrigé.

Ainsi, la méthode présentée a été appliquée afin de déterminer les valeurs de  $\tau$  de chaque amplificateur. La mesure des  $\tau$  a été effectuée deux fois à plusieurs semaines d'intervalle. Les résultats sont résumés dans le Tableau 14. Nous constatons que les différences entre les valeurs de  $\tau$  mesurées pendant les deux sessions de mesures sont négligeables. Elles peuvent donc être considérées comme stables au cours du temps. Il convient de noter que seuls les résultats obtenus pour les amplificateurs  $10^{11} \Omega$  sont présentés car les autres amplificateurs ( $10^{10} \Omega$  et  $10^{12} \Omega$ ) n'ont pas été utilisés pour l'analyse de particules par LA-ICP-MS. En effet, malgré des temps de réponse plus courts, les amplificateurs  $10^{10} \Omega$  ne permettent pas de mesurer des signaux inférieurs à 40 V ce qui est largement supérieur aux signaux mesurés en ablation laser qui sont au maximum une dizaine de volts pour l'isotope  $^{238}\text{U}$  dans le cas de particules d'uranium naturel de quelques microns de diamètre. Au contraire, les amplificateurs  $10^{12} \Omega$  permettent de mesure des signaux beaucoup plus faibles (entre 1 mV et 100 mV) mais présentent des temps de réponse beaucoup trop longs ( $\sim 200$  ms) par rapport aux temps d'intégration utilisés pour les mesures (131 ms).

**Tableau 14.** Différence entre les valeurs de  $\tau$  mesurées pour les amplificateurs  $10^{11} \Omega$  lors de deux journées à quelques semaines d'intervalle. Les amplificateurs en rouge sont ceux pour lesquels la différence (exprimée en ms) entre les valeurs de  $\tau$  mesurées est la plus faible. Les incertitudes sont calculées par propagation de la combinaison quadratique des incertitudes selon l'équation (7) et avec coefficient de recouvrement de 2.

$\Delta\tau$ (ms)	Ampli 1	Ampli 2	Ampli 3	Ampli 4	Ampli 5	Ampli 6	Ampli 7
Ampli 1		7,71±0,11	1,59±0,04	2,51±0,08	4,05±0,09	6,11±0,13	5,97±0,10
Ampli 2			9,30±0,25	5,21±0,15	3,66±0,07	1,61±0,03	1,75±0,02
Ampli 3				4,10±0,15	5,64±0,17	7,70±0,22	7,56±0,19
Ampli 4					1,54±0,05	3,60±0,12	3,46±0,10
Ampli 5						2,06±0,05	1,92±0,04
Ampli 6							0,141±0,003
Ampli 7							

L'incertitude élargie ( $u_{\Delta\tau_{1-2}}$ ) associée aux différences de temps morts entre deux amplificateurs ( $\Delta\tau_{1-2} = \tau_2 - \tau_1$ ) est calculée selon l'équation suivante :

$$u_{\Delta\tau_{1-2}} = 2 \times \Delta\tau_{1-2} \times \sqrt{\left(\frac{u\tau_1}{\tau_1}\right)^2 + \left(\frac{u\tau_2}{\tau_2}\right)^2} \quad (7)$$

Où  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont respectivement, les temps morts des amplificateurs 1 et 2 et où  $u\tau_1$  et  $u\tau_2$  sont respectivement, les incertitudes associées aux calculs des temps morts des amplificateurs 1 et 2.

En conclusion, les amplificateurs 6 et 7 seront utilisés durant ce travail pour la mesure des isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  car l'écart entre leurs constantes  $\tau$  est le plus faible. Toutefois, l'isotope  $^{235}\text{U}$  est mesuré avec une cage de Faraday à laquelle est associée un compteur d'ions. Ceci permet de choisir l'un ou l'autre des deux détecteurs en fonction de l'intensité des signaux mesurés, sans devoir modifier la configuration des détecteurs. Par contre, les isotopes mineurs sont systématiquement mesurés avec des compteurs d'ions. Par conséquent, une méthode de correction du biais isotopique dû aux temps de réponse différents des détecteurs doit être appliquée.

### II.6.3.b.ii. Synchronisation des signaux mesurés avec différents types de détecteurs

A notre connaissance, deux méthodes [9, 30] permettant de resynchroniser les signaux d'isotopes mesurés avec différents détecteurs, et donc de corriger le décalage temporel entre eux, sont décrites dans la littérature. Dans les deux cas, une interpolation des signaux entre les points de mesures est effectuée avant d'appliquer la resynchronisation.

La méthode développée par [Gourgiotis et al. \[30\]](#) est basée sur la resynchronisation des signaux deux à deux en les décalant temporellement de sorte que la pente du rapport isotopique au cours du temps soit la plus proche possible de zéro ou bien que l'écart-type entre les rapports mesurés au cours des différents cycles d'acquisition soit le plus faible possible. Il convient de noter qu'un seul amplificateur est utilisé comme système de référence pour tous les autres. Cette méthode n'ayant pas été utilisée dans le cadre de ce travail, elle ne sera pas exposée en détail.

La seconde méthode développée par [Claverie et al. \[9\]](#) s'appuie sur la valeur du coefficient de détermination ( $R^2$ ) de la droite formée par le tracé des intensités des signaux des isotopes (méthode LRS présentée dans la partie **II.6.4.a**). La meilleure correction des décalages des temps de réponse des détecteurs est obtenue lorsque le  $R^2$  est le plus proche de 1.

Pour appliquer cette méthode, une interpolation linéaire des données est effectuée entre tous les cycles de mesure d'une analyse. La détermination du décalage temporel est ensuite effectuée de manière itérative jusqu'à ce que la valeur optimale du critère ( $R^2$  proche de 1) soit obtenue.

L'étude menée par [Claverie et al. \[9\]](#) met en évidence que pour des signaux provenant d'une ablation laser, qui sont de formes triangulaires asymétriques et non gaussiennes dans la plus grande partie des cas, la méthode développée par [Gourgiotis et al. \[30\]](#) est moins adaptée. En effet, la forme des signaux engendre un décalage des rapports isotopiques plus important lors de la croissance du signal que lors de la décroissance. De plus, la méthode [Gourgiotis et al. \[30\]](#) est particulièrement sensible à la définition du début et de la fin des signaux, qui est très délicate à déterminer dans le cas de signaux produits par l'ablation de particules. En effet, un faible signal observé en début de pic produit un rapport isotopique qui peut s'écarter très largement (d'un voire de deux ordres de grandeurs) de ceux obtenus pour le reste de l'analyse, en raison d'un très fort aléa statistique qui résulte des faibles nombres de coups enregistrés au début du signal d'ablation. Ce rapport biaisé peut influencer fortement la pente de la droite décrite par le rapport isotopique en fonction du temps, et, par conséquent, dégrader la justesse et la répétabilité de la détermination des valeurs de décalage temporel.

Pour finir, cette étude a permis aux auteurs (Claverie et al. [9]) de montrer qu’une correction de décalage temporel fixe ne peut être appliquée aux signaux issus de l’ablation laser de particules. Les calculs de correction des biais liés aux temps de réponse des détecteurs seront donc effectués pour toutes les particules analysées (voir chapitres III et V), sauf pour le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  si l’isotope  $^{235}\text{U}$  est mesuré avec une cage de Faraday. Les différents rapports isotopiques des particules sont calculés, après correction du décalage temporel, avec les différentes méthodes de calculs présentées dans la partie suivante. Toutefois, après plusieurs sessions d’analyses, nous avons pu constater qu’au cours d’une seule journée d’analyse le décalage temporel varie de moins d’une milliseconde. Par contre, les variations d’une journée à une autre peuvent atteindre 50 ms. Ainsi, afin d’alléger les calculs, il serait possible de calculer le décalage temporel de la journée à partir de quelques particules étalons provenant d’un matériau de composition isotopique certifiée puis d’appliquer la même valeur à l’ensemble des analyses effectuées lors de la journée.

### II.6.4. Calcul des rapports isotopiques

Les calculs présentés par la suite sont effectués à partir des résultats corrigés du bruit de fond et du décalage temporel des détecteurs.

#### II.6.4.a. Méthodes de calcul

Plusieurs articles décrivent différentes méthodes de calculs des rapports isotopiques de l’uranium dans des particules par LA-ICP-MS [2, 4, 10, 11, 36]. Nous pouvons distinguer quatre méthodes: l’intégration pondérée (WI, *Weight Integration*), la méthode point-par-point (PBP, *Point by Point*), un raffinement de la méthode PBP utilisant les méthodes de statistiques dites « robustes » (PBPR, *Robust Point by Point*), et la méthode de la pente de la régression linéaire (LRS, *Linear Slope Regression*). Seules les méthodes WI, PBP et LRS seront utilisées durant cette thèse.

Pour la *méthode d’intégration pondérée* [4], l’utilisateur détermine la partie des signaux enregistrés correspondant à l’ablation de la particule d’intérêt. Le signal est ensuite intégré pour chaque isotope dans la zone prédéfinie. Les rapports isotopiques sont calculés en effectuant le rapport des signaux intégrés pour les deux isotopes (notés 1 et 2). Le rapport isotopique est obtenu par la formule suivante :

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^N c'_{1,i}}{\sum_{i=1}^N c'_{2,i}} \quad (8)$$

où  $c'_{1,i} = c_{1,i} - c_{1,0}$  et  $c'_{2,i} = c_{2,i} - c_{2,0}$ ,  $c_{1,i}$  et  $c_{2,i}$  sont respectivement les nombres de coups mesurés pour les isotopes 1 et 2 lors de l'itération  $i$ ;  $c_{1,0}$  et  $c_{2,0}$  sont les moyennes des nombres de coups du bruit de fond;  $N$  le nombre de cycles de mesure utilisés pour effectuer le calcul du rapport isotopique de la particule d'intérêt.

L'incertitude-type d'une analyse (définie ici comme l'écart-type pondéré) est estimée par l'équation suivante :

$$u(\bar{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [(c_{1,i} + c_{2,i}) \times (R_i - \bar{R})^2]}{\sum_{i=1}^N (c_{1,i} + c_{2,i}) - 1}} + \frac{N}{c'_{2,tot}} \times \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\bar{c}_{1,0} - c_{1,0,l})^2}{(L-1)}} \quad (9)$$

où  $c'_{2,tot}$  est le nombre total de coups mesurés pour le second isotope, corrigé du bruit de fond,  $c_{1,0,l}$  est le nombre de coups du bruit de fond pour le premier isotope pendant le cycle  $l$  et  $L$  est le nombre de cycles pour lequel le bruit de fond est mesuré. La démonstration de la formule (9) est présentée en **annexe A**.

La *méthode point-par-point* (PBP) [36] consiste à calculer les rapports isotopiques pour chaque cycle de mesures puis la moyenne de tous les rapports obtenus, soit, de façon plus formelle :

$$\bar{R} = \frac{1}{N} \times \sum R_i = \frac{1}{N} \times \sum \frac{c'_{1,i}}{c'_{2,i}} \quad (10)$$

pour  $i \in \{1, 2, \dots, N\}$ . Avec cette méthode toutes les données obtenues pour un pic contribuent équitablement au calcul du rapport isotopique, indépendamment de l'intensité du signal. L'incertitude-type associée à chaque analyse est l'écart-type des rapports isotopiques calculés pour chaque cycle de mesures de l'analyse.

Walsh et al. [36] ont amélioré la méthode PBP en utilisant une *méthodologie de statistique robuste* (PBPR). Cette méthode est une adaptation de la norme ISO 13528 [37]. Elle est basée sur le calcul des moindres écarts absolus (MAD) par rapport à la médiane. Elle ne demande pas de repérage préalable des valeurs anomaliques, ni de les rejeter ce qui, au contraire, consistue un préalable des autres méthodes présentées dans ce paragraphe. En effet, cette méthode revient à donner une

pondération plus faible aux valeurs « extrêmes », c'est-à-dire à celles qui sont les plus éloignées de la médiane.

La *méthode de la pente de la régression linéaire* (méthode LRS) a été pour la première fois décrite par Fietzke et al. [11] pour le couplage LA-ICP-MS/MC. Les rapports isotopiques sont calculés au moyen de la pente de la régression linéaire d'un isotope par rapport à l'autre en utilisant la méthode des « moindres carrés », selon la formule suivante:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^N [(c'_{1,i} - \bar{c}'_1) \times (c'_{2,i} - \bar{c}'_2)]}{\sum_{i=1}^N (c'_{2,i} - \bar{c}'_2)^2} \quad (11)$$

$$\text{Avec } \bar{c}'_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c'_{1,i} \quad \text{et} \quad \bar{c}'_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c'_{2,i} .$$

En utilisant cette méthode, toutes les données sélectionnées contribuent à la régression linéaire. Cependant, les cycles de plus forte intensité ont une plus grande influence sur le rapport isotopique final. Malgré cela, l'un des points forts de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas le calcul et la soustraction du bruit de fond, puisque celui-ci correspond à l'ordonnée à l'origine.

#### **II.6.4.b. Elimination des variations d'intensité ultra-brèves (« Spike rejection »)**

Des augmentations d'intensité brusques et extrêmement courtes, de l'ordre de quelques centaines de ms à quelques ms, appelées « spikes », s'ajoutent généralement au signal typique produit par l'ablation laser (augmentation rapide puis diminution plus lente des taux de comptage). Ces variations quasi-instantanées de l'intensité peuvent être dues à la détection de fragments d'ablation plus conséquents ou à forte densité de fragments d'ablation plus élevée durant un cycle d'intégration. Or, nous observons que la présence de nombreuses variations d'intensité dégrade la justesse et la reproductibilité interne [4]. Il apparaît ainsi que ce phénomène peut biaiser significativement les rapports isotopiques, typiquement de quelques pourcents par rapport aux valeurs attendues.

Donard et al. [4] ont développé une méthode appelée « spike rejection filter » (SRF) afin d'atténuer l'influence de ce phénomène. Les « spikes » sont repérés et rejetés en fonction des données précédentes et suivantes. La suppression des variations brutales d'intensité améliore significativement les reproductibilités internes et externes ainsi que la justesse des mesures, et cela pour tous les

rapports isotopiques. La correction avec l’algorithme SRF est particulièrement pertinent dans le cas d’un ICP-MS simple-collection car, compte-tenu de leur brièveté, les « spikes » ne peuvent être mesurés que pour un seul isotope. Par conséquent, il en résulte généralement un biais plus ou moins important du rapport isotopique mesuré pour le cycle de mesure concerné. Toutefois, ces résultats sont à relativiser car la méthode appliquée remplace les valeurs jugées anormales par des valeurs qui sont cohérentes avec les autres cycles de mesures. Cela améliore logiquement la reproductibilité interne. De plus, les reproductibilités internes obtenues en utilisant la méthode SRF sont significativement plus faibles que les reproductibilités externes et ce d’un facteur 4 à 5 pour les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Cette différence laisse penser que les reproductibilités internes sont sous-estimées.

Cependant, dans le cas de la multi-collection, tous les isotopes sont mesurés en même temps et donc les « spikes » sont en principe observés pour tous les isotopes. Par conséquent, ce phénomène devrait avoir une influence négligeable sur le calcul des rapports isotopiques. Toutefois, il apparaît que certains des « spikes » observés en multi-collection présentent un rapport isotopique significativement différent de celui des autres cycles de mesure. Les origines possibles de ce phénomène sont les suivantes :

- présence à l’intérieur de la zone ablatée d’une autre particule dont la composition isotopique est différente de celle de la particule initialement repérée. Dans ce cas, les deux particules sont ablatées en même temps et les fragments d’ablation issus des deux particules se mélangent au sein du même aérosol. Cependant, dans le cas de l’analyse de particules provenant d’un seul matériau étalon certifié en isotopie (en principe homogène même à l’échelle micrométrique), l’observation de ces anomalies ne peut s’expliquer que par une contamination lors de la procédure de préparation ;
- un « effet mémoire » provenant d’une partie de l’instrumentation utilisée. Ce point a déjà été discuté plus en détails dans la partie **II.3** ;
- un artéfact lié aux détecteurs, lié à la mesure de signaux très intenses pendant une durée très brève, inférieure au temps d’intégration, produisant un taux de comptage largement supérieur au « seuil de linéarité » défini comme la valeur maximale du taux de comptage de l’isotope majeur (ici l’isotope  $^{238}\text{U}$ ) pour laquelle le signal restitué par le détecteur s’écarte significativement du signal d’origine. Cet écart peut être également causé par l’inexactitude de la correction du temps mort ou même par une saturation du détecteur. Quelle qu’en soit la cause, il en résulte un biais sur le rapport isotopique mesuré pendant la durée du signal très intense puisque l’isotope le moins abondant ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  ou  $^{236}\text{U}$ ) n’est pas affecté par le phénomène. Ce biais ponctuel de très courte durée affecte aussi le rapport isotopique qui

correspond à l'ensemble du cycle d'intégration. Or, il est possible que le taux de comptage indiqué par le détecteur, qui est moyenné sur toute la durée d'intégration du signal, soit lui, inférieur au seuil de linéarité. Ce sera le cas par exemple si le taux de comptage pour l'isotope  $^{238}\text{U}$  atteint  $10^7$  coups·s<sup>-1</sup> pendant 1 ms puis est nul pendant le reste de l'intégration de 131 ms : le signal restitué par le détecteur est de  $7,5 \times 10^4$  coups·s<sup>-1</sup>. Par conséquent ce biais peut passer inaperçu.

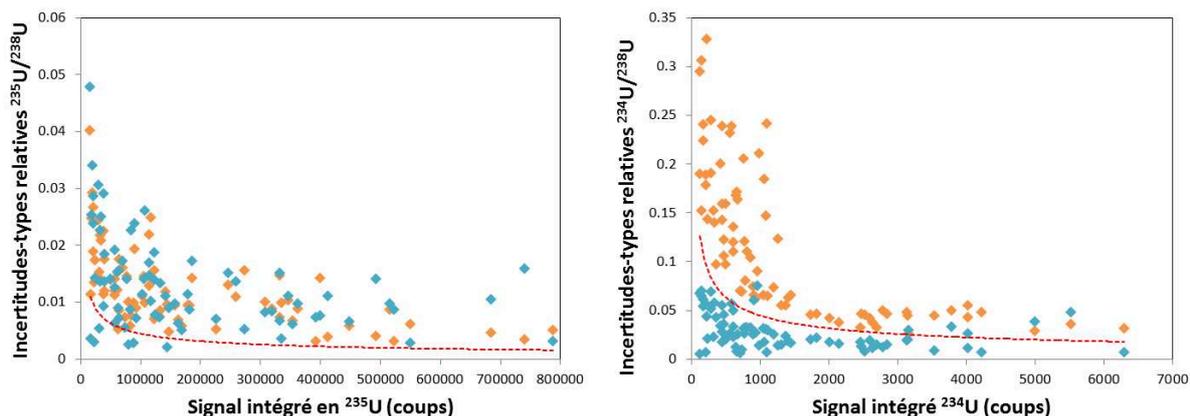
### II.6.4.c. Comparaison des méthodes de calcul des rapports isotopiques

Il n'est pas possible de choisir la méthode de calcul des rapports isotopiques la plus adaptée seulement à partir des différentes publications qui traitent de ce sujet [2, 4, 10, 11, 36]. En effet, les isotopies et les tailles des particules analysées ainsi que les instruments et les configurations de couplage (plasmas « sec » ou « humidifié ») sont différents les uns des autres. Ainsi, durant toute cette thèse, les trois méthodes de calculs (intégration totale, point par point et régression linéaire) ont été appliquées afin de choisir la plus adaptée à l'analyse des particules sub-micrométriques et au dispositif expérimental mis en œuvre.

La méthode point-par-point est la moins adaptée à l'analyse isotopique de particules par LA-ICP-MS et plus particulièrement pour les particules sub-micrométriques qui produisent des signaux peu intenses. En effet, cette méthode de calcul donne le même poids à tous les rapports isotopiques, quelles que soient les intensités des signaux isotopiques correspondants. Or les rapports calculés à partir des signaux les plus faibles sont forcément très dispersés en raison d'une très faible statistique de comptage. Leur prise en compte au même titre que les rapports correspondants aux cycles qui bénéficient de nombres de coups plus élevés, dégrade inévitablement la répétabilité « interne » et la justesse des rapports isotopiques mesurés.

D'après Donard et al. [4] et Kappel et al. [10], la méthode LRS donne les résultats les plus justes et les plus reproductibles. Cependant, lorsque les signaux sont faibles, par exemple pour des particules de diamètres inférieurs à 500 nm, les exactitudes obtenues avec les méthodes LRS et WI sont similaires. De plus, nous avons constaté dans plusieurs cas que la méthode LRS sous-évalue considérablement les incertitudes-types associées aux rapports isotopiques. En effet, même si nous ne connaissons pas exactement la physique qui régit les détecteurs lorsqu'ils sont soumis à des signaux transitoires et intenses, nous pouvons supposer qu'ils suivent à minima l'aléa statistique qui est décrit par la loi de Poisson. Cette hypothèse n'exclue pas la présence d'autres sources d'erreurs significatives qui ne sont pas représentées par la loi de Poisson. Ainsi, les incertitudes calculées par les méthodes

LRS et WI pour les mesures de rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  de particules sub-micrométriques d'uranium naturel sont comparées aux incertitudes calculées d'après la loi de Poisson sur la [Figure 19](#). Les incertitudes-types calculées avec les méthodes LRS et WI et obtenues pour les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  (image A de la [Figure 19](#)) sont le plus souvent supérieures à celles déduites de la loi de Poisson qui représente l'aléa statistique. Il existe donc bien d'autres sources d'incertitudes systématiques que l'aléa statistique. Cependant, pour le rapport isotopique  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , si les incertitudes calculées par la méthode WI restent supérieures aux incertitudes de Poisson, celles calculées par la méthode LRS sont au contraire en moyenne plus de deux fois inférieures aux incertitudes de Poisson. En conclusion, la méthode LRS ne sera pas utilisée dans la suite car les incertitudes calculées avec cette méthode peuvent être sous-estimées. La cause exacte de cette sous-estimation nous est inconnue. Cependant, il est possible que ce phénomène soit lié à la correction de décalage temporel. En effet, les rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , calculés lors de chaque cycle de mesure, sont beaucoup plus dispersés que les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Or lorsque la correction de décalage temporel est appliquée, les points de mesures sont artificiellement alignés ce qui forcément réduit les incertitudes associées aux calculs des rapports isotopiques par la méthode LRS. Ce phénomène est donc plus marqué pour les rapports isotopiques mineurs  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  pour lesquels la statistique de comptage est plus faible induisant une plus grande dispersion dans les résultats. De plus, lorsque les rapports isotopiques sont calculés avec la méthode LRS, on suppose que l'incertitude sur la correction du bruit de fond est comprise dans l'incertitude sur la pente. Aucune propagation d'incertitude sur la correction du bruit de fond supplémentaire n'est donc ajoutée contrairement à la méthode WI. Or, pour le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  calculé avec la méthode WI, l'importance de l'incertitude sur le bruit de fond est négligeable par rapport à celle apportée par la mesure du signal de la particule, ce qui n'est pas le cas pour le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Ce phénomène pourrait expliquer la sous-estimation flagrante des incertitudes pour le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  calculé avec la méthode LRS par rapport à la méthode WI.



**Figure 19.** Graphe représentant les incertitudes–types relatives obtenues pour les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  (A) et  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (B) dans le cas des particules sub-micrométriques d’uranium naturel calculées avec les méthodes LRS (losanges bleus) et WI (losanges oranges). La ligne en pointillée rouge représente les incertitudes obtenues selon la loi de Poisson.

### II.6.5. Corrections des autres biais

Lors des analyses effectuées par ICP-MS/MC, de nombreux phénomènes peuvent fausser le calcul des rapports isotopiques. Il est donc nécessaire d’en connaître l’origine et de les corriger précisément. Ces différents phénomènes sont présentés dans cette partie. Pour effectuer toutes ces corrections plusieurs méthodes sont possibles mais demandent toujours l’analyse d’échantillons étalons dont les compositions isotopiques sont certifiées. Dans le cas du couplage LA - ICP-MS/MC, des étalons liquides ou solides peuvent être utilisés. Or, comme cela a été montré dans la partie II.3, l’introduction d’échantillons liquides par le système de désolvatation entraîne un effet mémoire. Toutes les corrections présentées seront donc effectuées à l’aide de particules étalons. Le protocole expérimental sera détaillé plus précisément dans la partie II.6.6.

#### II.6.5.a. Biais de masse

Le biais de masse consiste en un phénomène propre aux techniques de spectrométrie de masse. Il induit un écart entre les rapports isotopiques vrais et ceux mesurés. Ce phénomène est en partie attribué à un effet de charge d’espace au niveau du plasma et de l’interface : les ions de même charge ont tendance à se repousser, d’autant plus fortement que leur masse est faible. Cela entraîne une

différence de transmission, et par conséquent un biais entre les signaux des isotopes les plus légers et les plus lourds d'un même élément chimique [38]. Il en résulte donc une transmission non uniforme le long du spectre de masse et un biais sur les mesures des rapports isotopiques [32]. Ce phénomène peut être influencé par de nombreux paramètres tels que la forme du faisceau d'ions, la position de la torche ou la distance entre la torche et le cône échantillonneur [39].

Ce phénomène peut être corrigé en appliquant divers modèles mathématiques [32, 38], qui permettent d'estimer le facteur de biais de masse  $\beta$  et de corriger les rapports isotopiques mesurés : modèle linéaire, loi de puissance, loi exponentielle, modèle basé sur l'équation de Russel (dérivée de la loi exponentielle), sur la standardisation interne des analytes communs (« CAIS ») ou encore sur une fonction polynomiale. Il est généralement admis que la loi exponentielle est la plus adaptée pour la correction du biais de masse en ICP-MS/MC [40]. Ainsi, cette méthode sera utilisée et le facteur de biais de masse sera déterminé à partir de l'équation suivante [41] :

$$\beta = \frac{\text{Ln}\left(\frac{R_{\text{vrai}}}{R_{\text{mesuré}}}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{M_1}{M_2}\right)} \quad (12)$$

Où :  $R_{\text{vrai}}$  représente le rapport isotopique vrai de l'étalon ;  $R_{\text{mesuré}}$ , le rapport isotopique mesuré de l'étalon isotopique ;  $M_1/M_2$  le rapport des masses atomiques des isotopes étudiés et  $\beta$  le facteur de biais de masse. Il est ensuite possible de calculer le rapport isotopique de l'échantillon corrigé du biais de masse :

$$R_{\text{vrai},E} = \beta \times R_{\text{mes},E} \quad (13)$$

Où :  $R_{\text{vrai},E}$  correspond au rapport isotopique corrigé du biais de masse de l'échantillon et  $R_{\text{mes},E}$  le rapport isotopique mesuré de l'échantillon.

La méthode utilisée dans le cas des mesures de la composition isotopique de l'uranium consiste à encadrer chaque échantillon par deux étalons isotopiques dont les rapports isotopiques sont certifiés. Le facteur de biais de masse  $\beta$  est mesuré pour chaque étalon, moyenné puis appliqué à l'échantillon. Ainsi, il est possible de corriger tous les rapports isotopiques étudiés de l'échantillon, en assurant une très bonne justesse des mesures. Cependant, cette méthode nécessite de mesurer les étalons isotopiques très régulièrement afin de s'affranchir des variations temporelles du biais de masse [42, 43].

Dans le cas de l’ablation laser, la correction de biais de masse peut être réalisée de deux manières :

- A l’aide d’une solution contenant un étalon isotopique uranium dissous [10]. Pour cela, le couplage entre le dispositif d’ablation laser et l’ICP-MS est modifié afin d’introduire la solution étalon (voir le [chapitre I](#) et la partie [II.2](#)). Il convient de noter que cette méthode n’impose pas nécessairement l’utilisation d’un plasma « humidifié » (ou « semi-humide ») lorsque la solution est introduite via un module de désolvatation lors de l’ablation laser. En effet, l’aérosol solide issu de l’ablation laser et la vapeur provenant du système de désolvatation peuvent être injectés simultanément ou séquentiellement dans l’ICP-MS.
- Avec des particules extraites d’un matériau (poudre) dont la composition isotopique est certifiée et qui sont ablatées dans les mêmes conditions que l’échantillon [2].

Ces deux modes de corrections sont aussi applicables pour les corrections des gains entre détecteurs, des taux d’hydrures et de la traîne de pic, présentées dans les paragraphes suivants.

### II.6.5.b. Gains des détecteurs

Les compteurs d’ions – des SEM ou *Secondary Electron Multiplier* - et les cages de Faraday qui équipent l’ICP-MS/MC utilisé dans le cadre de cette thèse ont été décrits en détail dans le [chapitre I](#). En pratique, les différents types de détecteurs présentent des taux de comptages différents pour un signal de même intensité. Ils doivent donc faire l’objet d’une calibration croisée afin de normaliser leurs efficacités de mesure par rapport à une cage de Faraday donnée [44]. Les rendements de mesure de chaque détecteur sont donc différents et, le plus souvent, les rendements des SEM sont inférieurs à ceux des cages de Faraday. De plus, au contraire de l’efficacité des cages de Faraday qui est stable au cours du temps, celle d’un SEM peut varier significativement au cours d’une même journée.

Pour corriger cette différence d’efficacité, un même signal est envoyé à la fois sur chacun des compteurs d’ions utilisés pour la mesure et sur une cage de Faraday prise comme référence. Le rapport des signaux obtenus pour chaque détecteur permet de déterminer le gain du SEM utilisé. De plus, cette mesure doit idéalement être répétée plusieurs fois au cours d’une session d’analyses afin de corriger les résultats des variations temporelles des gains de détecteurs par rapport à la cage de Faraday de référence.

Pour conclure, dans le cadre de cette thèse, les biais de masse et les facteurs de gains entre les détecteurs seront corrigés à l’aide de particules provenant de matériaux uranifères certifiés en

composition isotopique. La mesure de ces particules ne permet pas de différencier les deux phénomènes car les signaux obtenus ne sont pas suffisamment reproductibles et trop courts (typiquement de quelques secondes). Ces deux corrections seront donc calculées sous la forme d'un seul facteur :

$$K = \frac{R_{\text{certifié}}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_{st,i}} \quad (14)$$

Où  $R_{\text{certifié}}$  est le rapport isotopique certifié du matériau étalon analysé,  $n$ , le nombre de particules étalon analysées ;  $R_{st,i}$ , le rapport isotopique calculé pour chaque particule étalon, selon la méthode de calcul choisie pour les particules d'intérêt.

### II.6.5.c. Corrections spécifiques à l'isotope $^{236}\text{U}$

Deux phénomènes affectent spécifiquement la mesure de l'isotope  $^{236}\text{U}$  :

- La formation d'hydrures avec l'isotope  $^{235}\text{U}$  ( $^{235}\text{UH}^+$ )  $\tau_{UH/U}$ . Afin de corriger de ce phénomène, le taux de formation d'hydrure d'uranium  $^{235}\text{U}$  (rapport  $^{235}\text{U}^1\text{H}/^{235}\text{U}$ ) est supposé être égal au rapport  $^{238}\text{U}^1\text{H}/^{238}\text{U}$  [13]. Celui-ci est calculé comme le rapport du nombre de coups mesurés à la masse 239,05 (pour un échantillon ne comportant pas d'éléments à cette masse) divisé par le nombre de coups enregistré à la masse de l'isotope  $^{238}\text{U}$  ;
- Le pied de pic de l'isotope  $^{238}\text{U}$  ( $\tau_{M-2}$ ), dont une très faible fraction s'étend sur les masses adjacentes. Celui-ci est calculé comme le nombre de coups mesurés à la masse 236,05 pour un matériau ne contenant pas d'uranium  $^{236}\text{U}$  divisé par le nombre de coups mesurés au rapport  $m/z$  de l'isotope  $^{238}\text{U}$ .

Les corrections sont appliquées comme suit :

$$\left( \frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{corrigé}} = \left( \frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{mesuré}} - \tau_{UH/U} \times \left( \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right) - \tau_{M-2} \quad (15)$$

L'incertitude associée au rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  corrigé est obtenue par propagation des incertitudes de chacun des termes de l'équation.

## II.6.6. Résumé du protocole expérimental

En tenant compte de tous les résultats obtenus lors des différentes optimisations présentées dans ce chapitre, un protocole expérimental a été mis au point et sera appliqué dans les **chapitres III** et **V**. Ce protocole est adapté au système d'ablation LSX-213 G2<sup>+</sup> couplé à un ICP-MS/MC Neptune Plus. Le **chapitre IV** étant basé sur l'utilisation d'un ICP-MS et d'un laser différent, un autre protocole et des paramètres adaptés pour le système d'ablation laser seront présentés et utilisés dans ce chapitre.

Ainsi, le protocole expérimental développé est le suivant :

- utilisation d'un plasma « humidifié » et optimisation quotidienne du couplage avec une solution de bismuth ;
- la configuration des détecteurs est résumée dans le **Tableau 15**. Les isotopes mineurs de l'uranium (<sup>233</sup>U, <sup>234</sup>U et <sup>236</sup>U) sont systématiquement mesurés avec des compteurs d'ions (configuration « U1 » dans le **Tableau 15**). Le signal de <sup>238</sup>U est toujours mesuré sur cage de Faraday. L'isotope <sup>235</sup>U est mesuré sur compteur d'ions ou sur cage de Faraday en fonction de l'intensité du signal ;

**Tableau 15.** Configurations des détecteurs pour l'analyse de particules d'uranium par LA-ICP-MS/MC. Dans la configuration « U1 », l'isotope <sup>235</sup>U est mesuré soit avec IC2 soit avec L5. Dans la configuration « U2 », <sup>238</sup>U est mesuré avec L5.

	IC4	IC3	IC2/L5	IC1	L4		
<b>U1</b>	<sup>233</sup> U	<sup>234</sup> U	<sup>235</sup> U	<sup>236</sup> U	<sup>238</sup> U	-	Etalons
						-	Echantillons
<b>U2</b>			<sup>238</sup> U	<sup>238</sup> UH		-	Etalon d'uranium naturel

- Utilisation d'étalons solides pour les corrections des différents biais. Deux types d'étalons particuliers, certifiés en isotopie, seront analysés :
  - Des particules d'uranium légèrement enrichi pour corriger le biais de masse et les facteurs de gain entre chaque détecteur, avec la configuration « U1 » (cf. **Tableau 15**) ;
  - Des particules d'uranium naturel pour effectuer les corrections spécifiques au rapport <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U. La configuration « U1 » est utilisée pour la correction de traîne de pic et la « U2 » pour la correction du taux d'hydrure.

- Pour chaque session d'analyses, 10 particules de chaque étalon sont analysées avant et après une série d'analyses d'une vingtaine de particules. Les particules des étalons et de l'échantillon sont ablatées avec ces mêmes paramètres : un flux d'hélium de  $0,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , une fréquence de tir de 10 Hz, un diamètre de zone ablatée de  $\sim 50 \mu\text{m}$ , 30 répétitions par ablation et une durée des impulsions laser de  $\sim 5 \text{ ns}$ .

## II.7. Bilan du chapitre

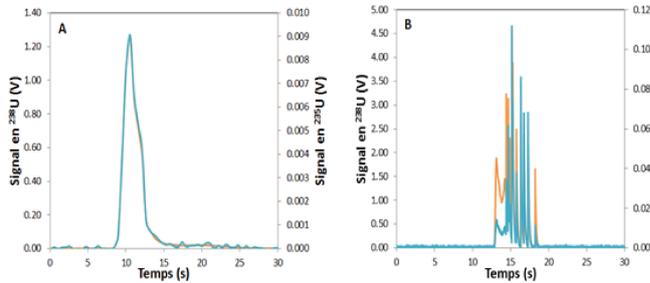
Les différentes études présentées dans ce chapitre ont permis de déterminer la meilleure configuration instrumentale de couplage (plasma « humidifié »), d'optimiser les paramètres du système d'ablation laser et d'évaluer les avantages et inconvénients des différents matériaux sur lesquels les particules sont déposées selon la méthode de repérage choisie. Les méthodes de calcul et de corrections des rapports isotopiques sont également présentées et comparées.

Des sources possibles d'effet mémoire liées aux instruments utilisés ont été mises en évidence. Le protocole développé et utilisé dans la suite de cette thèse permet de limiter considérablement cet effet.

Lors de cette étude, un défaut de la méthode de la régression linéaire appliquée au calcul des rapports isotopiques a été mis en évidence. Celui-ci peut engendrer une sous-estimation des écarts-types de reproductibilité qui peut être dans certains cas inférieurs aux écarts-types calculées à partir de la loi de Poisson et ne prennent en compte que l'aléa statistique.

## Fiche résumé du chapitre II

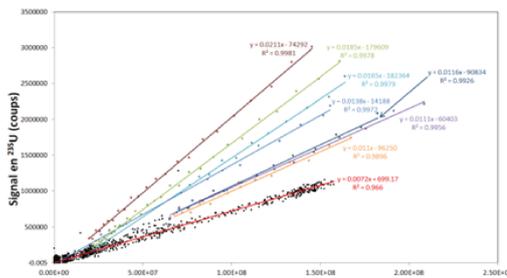
### Optimisation des paramètres du couplage



Détermination des paramètres du couplage :

- Plan d'expériences
- Sélection des paramètres qui produisent les signaux apparemment les plus réguliers

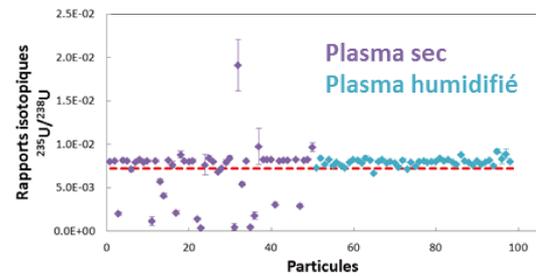
### Effets mémoires



Origines possibles des effets mémoires :

- Système de désolvatation
- Système d'ablation laser
- Contamination de l'échantillon

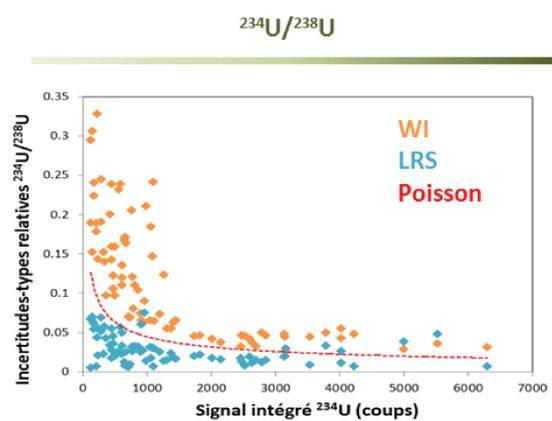
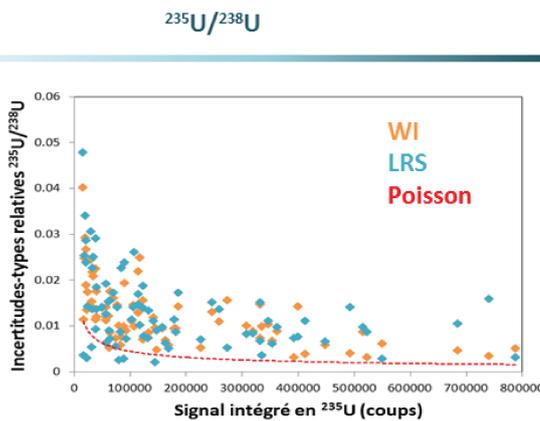
### Influence de la méthode de couplage



Plasma humidifié :

- ✓ Meilleure sensibilité
- ✓ Meilleure stabilité

### Choix de la méthode de calcul



- ✗ **PBP** : pas adaptée aux très petites particules (sub- $\mu\text{m}$ )
- ✗ **LRS** : sous-estime les incertitudes
- ✓ **WI** : applicable à toutes les tailles de particules

## II.8. Références

- [1] C. O'Connor, B. L. Sharp and P. Evans, On-line additions of aqueous standards for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: theory and comparison of wet and dry plasma conditions, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, **21**, 556-565
- [2] Hubert, F. Claverie, C. Pécheyrans, F. Pointurier, Measurement of the isotopic composition of uranium micrometer-size particles by femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 2014, **93**, 56-60
- [3] F. Claverie, B. Fernández, C. Pécheyrans, J. Alexis, O.F.X. Donard, Elemental fractionation effects in high repetition rate IR femtosecond laser ablation ICP-MS analysis of glasses, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 891-902
- [4] A. Donard, F. Pointurier, A.-C. Pottin, A. Hubert, C. Pécheyrans, Determination of isotopic composition of micrometric uranium particles by UV femtosecond laser ablation coupled with sector-field single-collector ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 96-106
- [5] J. F. Alder, R. M. Bombelka and G. F. Kirkbright, Electronic excitation and ionization temperature measurements in a high frequency inductively coupled argon plasma source and the influence of water vapour on plasma parameters, *Spectrochim. Acta.*, 1980, **35B**, 163-175
- [6] P.E. Walters and C. A. Barnardt, The role of desolvation and hydrogen addition on the excitation features of the inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta.*, 1988, **43B**, 325-337
- [7] M. Guillong and C. A. Heinrich, Sensitivity enhancement in laser ablation ICP-MS using small amounts of hydrogen in the carrier gas, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 1488-1494
- [8] Y.Q. Tang and C. Trassy, Inductively coupled plasma: the role of water in axial excitation temperatures, *Spectrochim. Acta Part B*, 1986, **41**, 143-150
- [9] F. Claverie, A. Hubert, S. Berail, A. Donard, F. Pointurier, C. Pécheyrans, Improving precision and accuracy of isotope ratios from short transient laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry signals: application to micrometer-size uranium particles, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 4375-4382
- [10] S. Kappel, S.F. Boulyga, L. Dorta, D. Günther, B. Hattendorf, D. Koffler, G. Laaha, F. Leisch, T. Prohaska, Evaluation strategies for isotope ratio measurements of single particles by LA-MC-ICPMS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 2943-2955
- [11] J. Fietzke, M. Frische, T.H. Hansteen, A. Eisenhauer, A simplified procedure for the determination of stable chlorine isotope ratios ( $\delta^{37}\text{Cl}$ ) using LA-MC-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, **23**, 769-772
- [12] I. Horn, D. Günther, The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS, *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **207**, 144-157
- [13] D. Günther, H. Cousin, B. Magyar and I. Leopold, Calibration studies on dried aerosols for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 165-170

- [14] H.-R. Kuhn and D. Günther, Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 747-753
- [15] Y. Huang, Y. Shibata, and M. Morita, Micro laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. 1. Instrumentation and performance of micro laser ablation system, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 2999-3003
- [16] H.-R. Kuhn, M. Guillong, D. Günther, Size-related vaporization and ionization of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **378**, 1069-1074
- [17] J.-J. Droesbeke, J. Fine, G. Saporta, Plans d'expériences – application à l'entreprise, Editions Technip, Paris, 1997
- [18] J. de Sanoit, B. Leprince, D. Vailhen, Optimisation des sources ponctuelles sur film mince par une approche expérimentale de type plan d'expériences. Application aux sources de  $^{60}\text{Co}$ , CEA-R-5970, 2001, Commissariat à l'Energie Atomique – France
- [19] A. Donard, A.-C. Pottin, F. Pointurier, C. Pécheyran, Determination of relative rare earth element distributions in very small quantities of uranium ore concentrates using femtosecond UV laser ablation – SF-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 2420-2428
- [20] T. Pettke, C. A. Heinrich, A. C. Ciocan and D. Günther, Quadrupole mass spectrometry and optical emission spectroscopy: detection capabilities and representative sampling of short transient signals from laser-ablation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, **15**, 1149-1155
- [21] J.J. Gonzalez, C. Liu, S.-B. Wen, X. Mao, R.E. Russo, Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements, *Talanta*, 2007, **73**, 567-576
- [22] J.J. Gonzalez, C. Liu, S.-B. Wen, X. Mao, R.E. Russo, Glass particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements, *Talanta*, 2007, **73**, 577-582
- [23] S. Gschwind, L. Flamigni, J. Koch, O. Borovinskaya, S. Groh, K. Niemax and D. Günther, Capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry for the detection of nanoparticles carried by monodisperse microdroplets, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1166-1174
- [24] J. Liu, K. E. Murphy, R. I. MacCuspie and M. R. Winchester, Capabilities of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry for the size measurement of nanoparticles: a case study on gold nanoparticles, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 3405-3414
- [25] J. W. Olesik and P. J. Gray, Considerations for measurement of individual nanoparticles or microparticles by ICP-MS: determination of the number of particles and the analyte mass in each particle, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1143-1155
- [26] Z. Varga, Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the isotopic analysis of single uranium particles, *Analytica Chimica Acta*, 2008, **625**, 1-7
- [27] F. Pointurier, A.-C. Pottin, A. Hubert, Application of nanosecond-UV laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the isotopic analysis of single submicrometer-size uranium particles, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 7841-7848

- [28] R. Machida, T. Nakazawa, N. Furuta, Temporal changes of size distribution of mass and relative intensity for ablated particles during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 809-814
- [29] F. Pointurier, A. Hubert, A.-C. Pottin, Performance of laser ablation: quadrupole-based ICP-MS coupling for the analysis of single micrometric uranium particles, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, **296**, 609-616
- [30] A. Gourgiotis, S. Bérail, P. Louvat, H. Isnard, J. Moureau, A. Nonell, G. Manhès, J.-L. Birck, J. Gaillardet, C. Pécheyran, F. Chartier, O.F.X. Donard, Method for isotope ratio drift correction by internal amplifier signal synchronization in MC-ICPMS transient signals, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 1607-1617
- [31] A. Gourgiotis, G. Manhès, P. Louvat, J. Moureau, J. Gaillardet, Transient signal isotope analysis: validation of the method for isotope signal synchronization with the determination of amplifier first-order time constants, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2015, **29**, 1617-1622
- [32] L. Yang, R.E. Sturgeon, Comparison of mass bias correction models for the examination of isotopic composition of mercury using sector field ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1452-1457
- [33] I. Günther-Leopold, B. Wernli, Z. Kopajtic, D. Günther, Measurement of isotope ratios on transient signals by MC-ICP-MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **378**, 241-249
- [34] E.M. Krupp, O.F.X. Donard, Isotope ratios on transient signals with GC-MC-ICP-MS, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2005, **242**, 233-242
- [35] T. Pekkte, F. Oberli, A. Audetat, U. Wiechert, C.R. Harris, C.A. Heinrich, Quantification of transient signals in multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry : accurate lead isotope ratio determination by laser ablation of individual fluid inclusion, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 475-492
- [36] S.J. Walsh, N. Dzidal, E. Chinea-Cano, A. Limbeck, Simple robust estimation of uranium isotope ratios in individual particles from LA-ICP-MS measurements, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 1155-1165
- [37] ISO 13528:2015(E), Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison, International organization for standardization, technical report, 2015
- [38] F. Albarède, P. Telouk, J. Blichert-toft, M. Boyet, A. Agranier, B. Nelson, Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, **68**, 2725-2744
- [39] H. Andrén, I. Rodushkin, A. Stenberg, D. Malinovsky, D.C. Baxter, Sources of mass bias and isotope ratio variation in multicollector ICP-MS: optimization of instrumental parameters based on experimental observations, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 1217-1224
- [40] J. Blichert-Toft, C. Chauvel, F. Albarède, Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1997, **127**, 248-260

- [41] W.A. Russell, D.A. Papanastassiou, T.A. Tombrello, Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, **42**, 1075-1090
- [42] D. Vance, M. Thirlwall, An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd isotopes, *Chem. Geol.*, 2002, **185**, 227-240
- [43] H. Isnard, M. Aubert, P. Blanchet, R. Brennetot, F. Chartier, V. Geertsen, F. Manuguerra, Determination of  $^{90}\text{Sr}/^{238}\text{U}$  by double isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometer with multiple collection in spent nuclear fuels samples with in-situ  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$  separation in collision-reaction cell, *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, **61**, 150-156
- [44] D.L. Hoffmann, D.A. Richards, T.R. Elliot, P.L. Smart, C.D. Coath, C.J. Hawkesworth, Characterisation of secondary electron multiplier nonlinearity using MC-ICPMS, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, **244**, 97-108



Chapitre 3 : Evaluation des  
performances du couplage LA-ICP-  
MS/multi-collection pour les analyses  
particulaires

---



### III.1. Introduction

Le couplage LA-ICP-MS présente des atouts intéressants pour l'analyse particulaire. En effet, l'analyse directe de l'échantillon permise par l'ablation laser avec aucune, ou très peu de préparation, réduit fortement les risques de contamination. De plus, ce système de prélèvement possède une résolution spatiale de quelques micromètres. En effet, selon les appareils d'ICP-MS utilisés, le rendement de mesure, défini comme le rapport entre le nombre d'ions mesurés et le nombre d'atomes de l'analyte échantillonné, est compris entre 0,01 % et 2,8 % pour l'uranium selon la compilation de données réalisée par [Schaltegger et al. \[1\]](#). En outre, grâce à la génération de signaux transitoires très courts lors de l'analyse de particules, compris entre moins d'une seconde et une dizaine de secondes, les rapports signaux sur bruits obtenus sont particulièrement élevés.

Les quelques études menées précédemment en vue de l'utilisation de ce couplage pour l'analyse particulaire, font apparaître deux difficultés principales :

- i) comme le microscope optique associé au dispositif d'ablation laser ne permet pas de distinguer les particules d'uranium des particules environnementales diverses (poussières minérales, organiques, etc.) également présentes dans l'échantillon, il est nécessaire d'associer au couplage LA-ICP-MS une technique externe d'identification et de localisation des particules d'uranium comme la technique des traces de fissions ou la microscopie électronique à balayage [\[2\]](#). De plus, même dans les cas où seules des particules d'uranium sont présentes dans l'échantillon, la détection par observation de particules de taille inférieure au micromètre est impossible avec les optiques intégrées aux systèmes d'ablation laser. Ainsi, les particules de tailles sub-micrométriques, qui sont pourtant les plus abondantes dans les échantillons environnementaux, doivent donc être pré-localisées avant d'être analysées par LA-ICP-MS. En conséquence, dans la plupart des publications consacrées à l'analyse particulaire par LA-ICP-MS, les particules analysées présentent des tailles supérieures ou égales à 1  $\mu\text{m}$  [\[3-10\]](#). Seules trois publications [\[2, 11, 12\]](#) décrivent l'analyse de particules sub-micrométriques ;
- ii) les acquisitions séquentielles effectuées avec un seul détecteur ne permettent qu'un échantillonnage partiel des signaux produits par l'ablation laser. Comme les variations d'intensité de ces derniers sont bien plus courtes que les durées d'intégration (quelques centaines de  $\mu\text{s}$  contre 1 ms à quelques centaines de ms selon le type d'ICP-MS), des parties différentes du signal très irrégulier produit par l'ablation laser sont échantillonnées

pour les différents isotopes. Cela affecte considérablement la justesse et la reproductibilité des mesures de rapports isotopiques. Ainsi, même si Donard et al. [12] ont pu mesurer tous les rapports isotopiques de l'uranium au sein de particules dont les tailles étaient comprises entre 0,5 et 1,6  $\mu\text{m}$ , les écarts à la justesse par rapport à la valeur certifiée étaient relativement élevés, de l'ordre de quelques pourcents pour les rapports isotopiques mineurs ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ).

Afin de contourner la deuxième difficulté mentionnée ci-dessus, Kappel et al. [11] et Claverie et al. [5] ont utilisé des appareils d'ICP-MS multi-collection. Kappel et al. [11] ont décrit une méthode d'analyse de particules de tailles sub-micrométriques sans repérage préalable. Ainsi, plusieurs particules ont été ablatées et analysées simultanément. Par conséquent, pour identifier les différentes compositions isotopiques des particules présentes dans l'échantillon, les auteurs ont développé un algorithme basé sur la méthode des « mélanges limités » (*Finite Mixture Model*, voir chapitre II). Cependant, seuls les résultats obtenus pour le rapport isotopique majeur ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ont été publiés. Toutefois, Claverie et al. [5] ont présenté des mesures de tous les rapports isotopiques de l'uranium, à partir de particules micrométriques (1 à 3,5  $\mu\text{m}$ ) suffisamment espacées pour que l'on puisse considérer qu'elles sont analysées individuellement.

Néanmoins, comme cela a été montré dans le chapitre II, un léger biais temporel entre les signaux est observé lorsque les signaux présentent des variations rapides et intenses tels que ceux produits par l'ablation laser de particules. La correction à appliquer a été décrite dans le chapitre II.

La méthodologie d'analyse décrite par la suite a pour objectif de déterminer tous les rapports isotopiques de l'uranium ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) par LA-ICP-MS au sein de différentes populations de particules présentant des compositions isotopiques et des tailles différentes, dont des particules sub-micrométriques. De plus, des justesses et incertitudes comparables à celles couramment obtenues à l'aide de techniques d'analyses particulières de référence FT-TIMS et SIMS sont obtenues, c'est-à-dire des écarts relatifs à la justesse et des incertitudes-types relatives inférieurs à 1% pour les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ou de l'ordre de quelques pourcents pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

## III.2. Préparation des échantillons et calculs des rapports isotopiques

### III.2.1. Echantillons et préparations pour l'analyse LA-ICP-MS/MC

Deux types d'échantillons ont été analysés :

- i) des particules micrométriques d'oxyde d'uranium ( $U_3O_8$ ) provenant de matériaux de référence avec des rapports isotopiques certifiés : NBS U010, NBS U050 et 8745-01. Le matériau 8745-01 sera appelé dans ce chapitre « Ranger-UOC », puisqu'il s'agit d'un concentré minier d'uranium (Uranium Ore Concentrate, en anglais) provenant de la mine « Ranger » en Australie. Les particules provenant de ces trois matériaux seront appelées par la suite « particules certifiées » ;
- ii) des particules sub-micrométriques produites à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM, Marcoule, France) dont les rapports isotopiques ont été déterminés expérimentalement par ICP-MS après dissolution d'un lot complet de particules représentant quelques microgrammes d'uranium. Ces particules seront dénommées « particules ICSM » par la suite.

La méthode de production de ces particules est détaillée dans la publication de [Trillaud et al. \[13\]](#). Les rapports isotopiques de ces particules sont exposés dans le Tableau 16. Les particules NBS U010 et Ranger-UOC ont été exploitées comme étant des particules étalons afin de corriger le biais de masse, le gain des détecteurs, le taux d'hydrures d'uranium et l'effet de traîne de pic de  $^{238}U$  sur le rapport  $m/z$  de  $^{236}U$ .

La préparation des échantillons a été présentée dans le [chapitre II](#). Les disques utilisés sont des disques de polycarbonate pour les particules certifiées et des disques de graphite pour les particules ICSM. Les particules ont été déposées avec du collodion afin de les immobiliser durant les séquences de tirs laser. Les particules certifiées ont été repérées à l'aide du microscope optique du système d'ablation laser. Cependant, du fait de leur plus petite taille, les particules ICSM ne peuvent être observées avec le microscope optique intégré à l'ablation laser. Un Microscope Electronique à Balayage (MEB) a été utilisé pour repérer ces particules. De plus, nous avons eu recours à un logiciel développé au sein du laboratoire afin de calculer les positions théoriques des particules dans la cellule d'ablation. Cet algorithme utilise la position de deux marques connues comme des références pour les deux instruments (le MEB et la cellule d'ablation). L'incertitude de la relocalisation est d'environ

$\pm 5 \mu\text{m}$ , ce qui est suffisant pour être certain de d'avoir ablaté une seule particule, si elles sont suffisamment espacées, compte-tenu des dimensions des surfaces ablatées (cercles de  $50 \mu\text{m}$  de diamètre).

**Tableau 16.** Rapports isotopiques certifiés pour les CRM NBS U010, NBS U050 et Ranger-UOC et les rapports isotopiques des particules ICSM attendus. Les incertitudes sont des incertitudes étendues (95%-niveau de confiance). Tous les rapports sont des rapports atomiques.

	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
<b>NBS U010</b>	$(1,0140 \pm 0,0010) \times 10^{-2}$	$(5,465 \pm 0,051) \times 10^{-5}$	$(6,879 \pm 0,071) \times 10^{-5}$
<b>NBS U050</b>	$(5,2784 \pm 0,0053) \times 10^{-2}$	$(2,939 \pm 0,011) \times 10^{-4}$	$(5,0572 \pm 0,0051) \times 10^{-4}$
<b>Ranger-UOC</b>	$(7,2581 \pm 0,0036) \times 10^{-3}$	$(5,455 \pm 0,076) \times 10^{-5}$	$< 2 \times 10^{-8}$
<b>ICSM</b>	$(7,2542 \pm 0,0031) \times 10^{-3}$	$(5,529 \pm 0,034) \times 10^{-5}$	$< 4 \times 10^{-8}$

### III.2.2. Paramètres de configuration du couplage LA-ICP-MS/MC

Les paramètres optimaux du laser ont été déterminés et présentés dans le [chapitre II](#). Les analyses ont été réalisées en plasma humidifié avec une solution d'acide nitrique à 2 % introduite via un système de désolvation (Aridus II, Cetac Technologies Inc., Omaha, NE, USA). Il est important de souligner qu'aucune solution contenant de l'uranium n'a été utilisée lors des sessions d'analyse, afin d'éviter les contaminations par effet mémoire. Afin d'optimiser les paramètres de l'ICP-MS et du système de désolvation, une solution de bismuth à  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  lui a été préférée.

Tous les isotopes de l'uranium ont été mesurés simultanément avec un temps d'intégration de 131 ms. La configuration du système de détection et les isotopes mesurés sont exposés dans le Tableau 17. Une méthode de « standard bracketing » a été appliquée : dix particules des étalons particuliers (NBS U010 et Ranger-UOC) ont été analysées avant et après chaque session d'analyse de particules NBS U050 et ICSM. Ainsi, les étalons ont été mesurés dans l'ordre suivant :

- i) NBS U010 pour déterminer le biais de masse et les facteurs de gain entre les détecteurs ;
- ii) Ranger-UOC avec la première configuration (« U1 ») des détecteurs pour déterminer l'effet du pied de pic de  $^{238}\text{U}^+$  à la masse 236,05 ;
- iii) Ranger-UOC avec la seconde configuration (« U2 ») afin d'évaluer le taux d'hydrures d'uranium.

**Tableau 17.** Configuration du système de détection utilisé pour l'analyse de particules par LA-ICP-MS multi-collection. Dans la configuration « U1 », l'isotope  $^{235}\text{U}$  est mesuré avec le compteur d'ions IC2 ou avec la cage de Faraday L5. Dans la configuration « U2 », l'isotope  $^{238}\text{U}$  est mesuré avec L5.

	IC4	IC3	IC2/L5	IC1	L4	Echantillons analysés
<b>U1</b>						- NBS U010
	$^{233}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	- Ranger-UOC pour la traîne de pic
						- NBS U050
						- ICSM
<b>U2</b>			$^{238}\text{U}$	$^{238}\text{UH}$		- Ranger-UOC pour le taux d'hydrures d'uranium

### III.2.3. Caractérisation des particules ICSM

#### III.2.3.a. Description des particules et hypothèses de travail

Les microsphères synthétiques de  $\text{UO}_2$  (particules ICSM) [13] ont été analysées par MEB/EDX (FEI Quanta 3D FEG, Eindhoven, Pays-Bas) afin de caractériser leur porosité et leur distribution en taille. L'analyse a été effectuée à partir de particules déposées directement sur des disques de graphite. La structure interne de quelques particules a été caractérisée après découpe des particules à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (FIB) : aucune porosité interne ou externe n'a été observée à partir de la résolution de l'image électronique (quelques dizaines de nanomètres). En conséquence, nous avons supposé que les particules présentaient la densité de  $\text{UO}_2$  « massif » ( $10,97 \text{ g.cm}^{-3}$ ) pour la suite de cette étude.

Par ailleurs, pour l'analyse par LA-ICP-MS, 77 particules ICSM ont été déposées sur un disque de graphite avec une couche de collodion, un polymère organique permettant de fixer les particules. Ces dernières ont été localisées au préalable par MEB/EDX et leurs dimensions ont été déterminées aussi précisément que possible (cf. Figure 20). La distribution en taille des particules est représentée sur la Figure 21. En considérant que les particules sphériques sont constituées de  $\text{UO}_2$  et en supposant que les particules ne comportent aucune porosité, la masse d'uranium par particule varie entre 0,15 pg et 0,99 pg (moyenne de 0,44 pg).

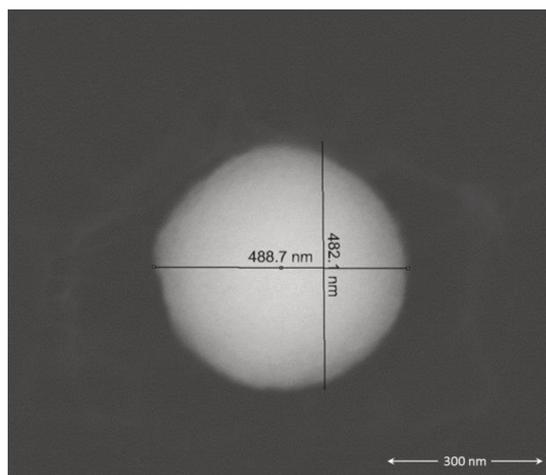


Figure 20. Exemple d'image électronique d'une particule produite à l'ICSM, déposée sur un disque de graphite et fixée par une couche de collodion. Image en contraste de densité obtenue par microscopie électronique à balayage (mode d'électrons rétrodiffusés).

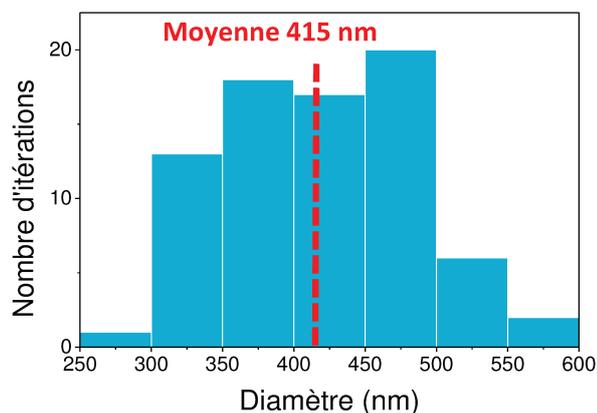


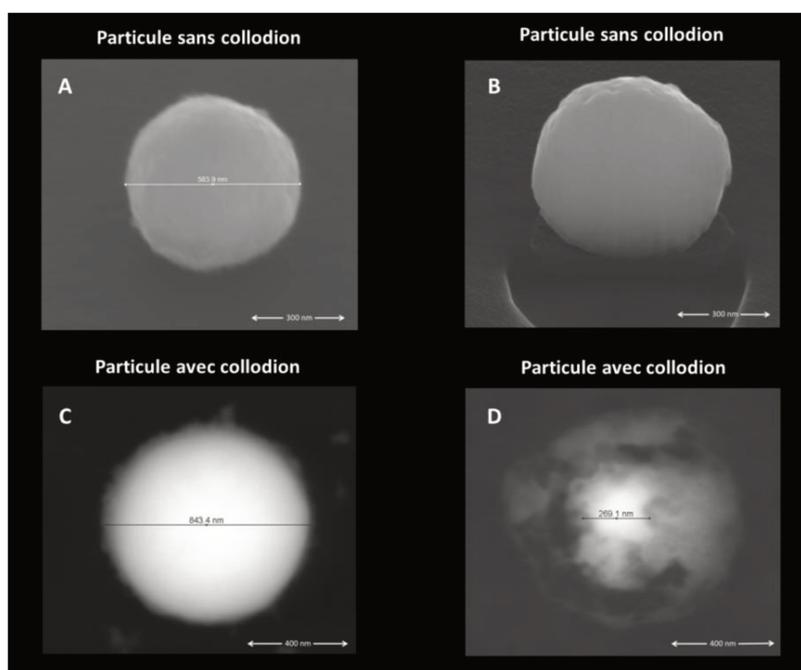
Figure 21. Distribution des tailles des 77 particules ICSM analysées par LA-ICP-MS.

### III.2.3.b. Repérage et observation des particules ICSM par MEB avec fixation collodion

Les particules ICSM ont été retenues en raison de leur géométrie sphérique, de leur distribution de taille réduite et de leur absence apparente de porosité Figure 22A et 21B. Toutefois, à l'issue du dépôt des particules ICSM avec le collodion pour les analyses par LA-ICP-MS, les observations par MEB montrent une dissolution partielle de la plupart des particules (Figure 22C et 21D). Il convient d'examiner les mécanismes chimiques qui se produisent lors des étapes de production des particules et de mise en suspension des particules dans le collodion afin d'expliquer l'effet de dissolution observé.

En effet, la méthode de production des particules implique l'utilisation d'aspartate qui dans un premier temps forme un complexe avec l'uranium tétravalent présent en solution. Puis, le mélange subit une première phase de chauffage (à 160°C pendant 30 h) afin de former des microsphères de  $UO_2$ . L'ensemble de ces étapes implique des mécanismes réactionnels complexes, expliqués plus en détail dans la publication de Trillaud et al. [13]. Ils impliquent plusieurs produits et sous-produits de compositions chimiques variables. De plus, toutes les réactions chimiques ne sont pas forcément totales, ainsi des produits intermédiaires peuvent toujours être présents autour ou au sein des microsphères de  $UO_2$ .

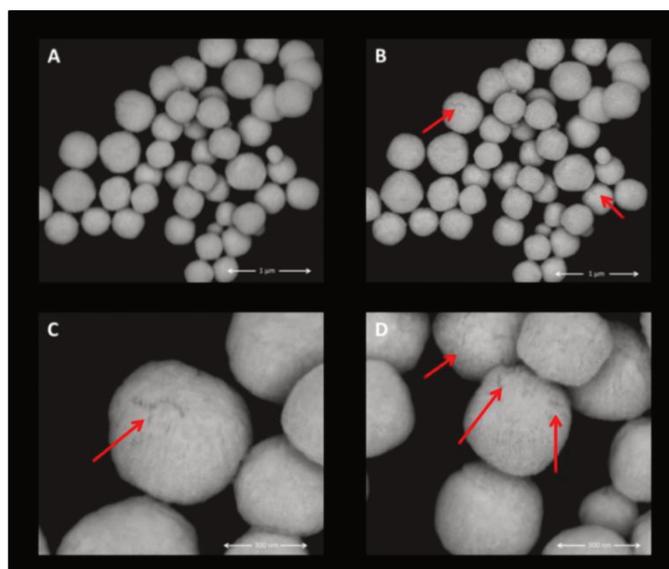
Une partie de ces composés (moins de 5% de la masse totale des particules) reste piégée dans la structure finale de la particule [13]. Or, le polymère (collodion) utilisé pour la fixation des particules, se trouve en milieu éther/éthanol. Ainsi, nous supposons que lorsque les particules sont dispersées dans le collodion, l'éther et/ou l'éthanol contenus peuvent réagir avec les molécules organiques résiduelles qui perdent alors leur aspect initial sphérique et dépourvu de porosité. Cette destruction s'effectue en moins de 2 à 3 h. Elle est encore plus marquée pour les plus petites particules, de diamètre inférieur à environ 350 nm.



**Figure 22.** Micrographies MEB de particules ICSM, il convient de préciser que ces particules appartiennent à un autre lot que celles analysées dans le paragraphe III.3.1.b et n'ont pas subi de recuit. Les images A et B montrent des particules déposées avec seulement de l'éthanol sur un disque de graphite. Sur l'image B, la particule est coupée en deux par un faisceau d'ions focalisés (« FIB »). Les images C et D montrent des particules déposées

avec du collodion le jour même de l'analyse. La dégradation de la particule D par le collodion est visible grâce au halo de matière entourant la particule. Les images ont été acquises avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés.

Afin d'éliminer ce phénomène, un autre lot de particules a été soumis à une étape de recuit à 600°C puis déposé sur un disque de graphite avec du collodion. Le recuit permet en principe d'éliminer les résidus organiques présents dans le lot de particules [13]. Lors de ce recuit, environ 10 % de la masse globale est perdue, sans engendrer de changement morphologique apparent de la particule en MEB, comme le montre la Figure 23A. De plus, les particules observées sur cette image paraissent toujours dépourvues de rugosité. Cependant, de nombreuses porosités internes apparaissent après ablation par FIB d'une partie des particules (Figure 23B-D). Environ 25 % des particules présentent des défauts qui représentent moins de 2 à 3 % du volume total de la particule selon les observations effectuées sur les images électroniques. Malgré ces défauts résiduels, ces particules ont été utilisées lors de la présente étude.



**Figure 23.** Micrographies MEB de particules ICSM appartenant au lot analysé dans le paragraphe III.3.1.b et ayant subi un recuit : lot de particules avant l'analyse FIB (A) et après une ablation partielle effectuée par le dessus (B,C,D). Mise en évidence de défauts par des flèches rouges. Sur les particules observées, environ 25 % d'entre elles présentaient des défauts.

### III.2.4. Calcul des rapports isotopiques

L'acquisition des données, ainsi que leur traitement ont été réalisés en appliquant les principes suivants :

- évaluation du bruit de fond pour les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  par acquisition du bruit de fond pendant environ 10 secondes avant entrée des fragments d'ablations dans le plasma ;
- pour les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ , un signal brut a été considéré comme significatif seulement lorsqu'il était trois fois plus élevé que la moyenne du bruit de fond à la masse correspondante ;
- les signaux des isotopes mineurs ( $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ ) étant proches du bruit de fond, leurs signaux bruts ont été pris en compte pour toutes les répétitions pour lesquelles le signal  $^{238}\text{U}$  était au-dessus de la limite de détection, même si les signaux des isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$  ne sont pas considérés comme détectés. Ceci permet d'éviter d'introduire un biais sur la mesure des rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  en ne sélectionnant que les répétitions pour lesquels l'aléa statistique est favorable et conduit à un signal significatif pour l'un ou l'autre des isotopes mineurs ;
- a contrario, tous les calculs de  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ont été effectués sur les  $n$  répétitions pour lesquelles les deux signaux de  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  étaient supérieurs au bruit de fond ;
- tous les calculs ont été effectués avec des signaux corrigés du bruit de fond.

Tous les résultats présentés dans le paragraphe suivant sont rectifiés du décalage temporel selon la méthode développée par Claverie et al. [5], du biais de masse, du facteur de gain entre détecteurs et, dans le cas du rapport isotopique  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ , du taux d'hydrure et de la traîne de pic. Les règles de corrections appliquées ont été détaillées dans le chapitre II, ainsi que la méthode d'intégration pondérée utilisée pour le calcul des rapports isotopiques.

### III.2.5. Traitement des rapports isotopiques anormaux

Lors de cette étude, nous avons constaté que, pour quelques particules analysées, des rapports isotopiques significativement différents des rapports attendus ou certifiés ont été obtenus. Trois explications sont possibles : i) un phénomène de contamination par une particule d'isotopie différente lors de la réalisation du dépôt, ii) une anomalie inhérente à l'ICP-MS lors de la mesure ou encore iii) un effet mémoire non seulement par la membrane mais aussi par tout le système de transfert des aérosols

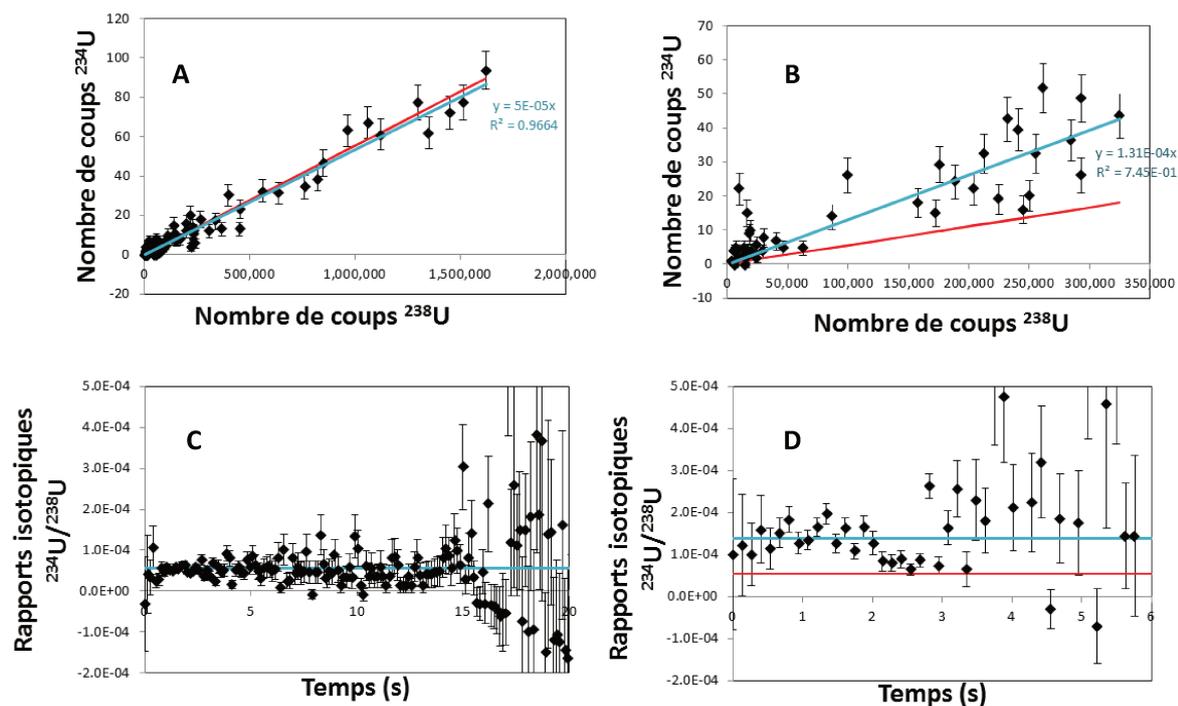
et la cellule d'ablation. En premier lieu, il est donc impératif de repérer les cycles d'intégration qui présentent des rapports isotopiques significativement différents des rapports attendus ou, dans le cas d'un matériau d'isotopie inconnue, des rapports donnés par les autres cycles de mesure. De plus, il est également impératif, d'identifier la cause des écarts observés. Dans la suite, nous présentons un certain nombre d'exemples d'analyses de particules ICSM et NBS U050 concernées par des anomalies dues à l'une ou l'autre des causes évoquées ci-dessus. Dans le cadre des exemples fournis, c'est-à-dire des échantillons synthétiques qui ne comportent qu'un seul lot de particules d'uranium, le phénomène de contamination est peu probable. Cependant, les échantillons « réels » peuvent contenir des particules présentant plusieurs compositions isotopiques. Par conséquent, il n'est pas rare d'analyser deux ou plusieurs particules simultanément et donc d'observer un « mélange isotopique ». Le traitement de ces mesures sera abordé dans le paragraphe III.4.2.

Trois représentations graphiques sont proposées pour mettre en évidence les biais. La première est fondée sur le calcul de la régression linéaire du signal des isotopes considérés ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  ou  $^{236}\text{U}$ ) en fonction du signal en  $^{238}\text{U}$ . La seconde consiste à tracer le rapport isotopique étudié en fonction du temps d'acquisition. Deux exemples sont fournis sur la Figure 24 (cas n°1). Les graphiques A, C de cette figure correspondent à une particule ICSM (appelée particule « normale » par la suite) pour laquelle les rapports isotopiques mesurés sont en bon accord avec les rapports attendus. Les graphiques B, D de cette figure proviennent au contraire d'une particule ICSM pour laquelle un rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  anormal a été mesuré. Les écarts-types de Poisson sont utilisés comme incertitudes de mesure « idéales » et les rapports isotopiques correspondants sont calculés comme suit :

$$\frac{u(R_{A/B, \text{Poisson}})}{R_{A/B, \text{Poisson}}} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n n_{A,i}} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n n_{B,i}}} \quad (16)$$

où A et B sont respectivement les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  et  $n_{A,i}$  et  $n_{B,i}$  les nombres de coups pour l'itération i.

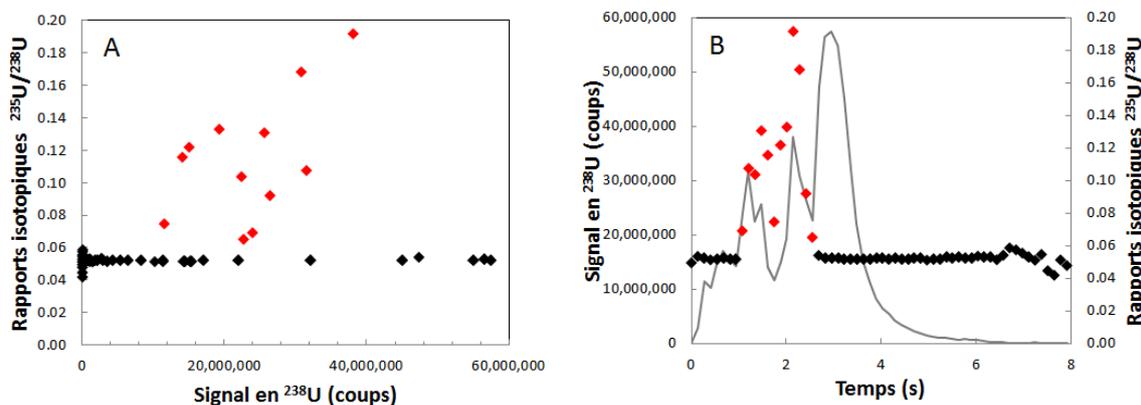
Tous les résultats obtenus pour ces deux particules sont rassemblés dans le Tableau 18. Enfin, la troisième représentation graphique consiste à représenter les rapports isotopiques en fonction du signal en  $^{238}\text{U}$ . Un exemple de particules provenant de l'étalon NBS U050 (cas n°2) qui comporte quelques cycles présentant à la fois de très fortes intensités et des rapports anormalement élevés, est reporté sur la Figure 25.



**Figure 24.** Représentation des résultats obtenus pour une particule « normale » (A et C) et pour une particule pour laquelle un rapport jugé anormal a été mesuré (B et D) (cas n°1). Les graphiques A et B représentent le nombre de coups pour l'isotope  $^{234}\text{U}$  en fonction du nombre de coups associés à l'isotope  $^{238}\text{U}$  pour chaque cycle de mesure. Les graphiques C et D représentent l'évolution des rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction du temps d'acquisition pour chaque particule. La ligne rouge représente la valeur attendue du rapport isotopique ou, si celle-ci n'est pas connue, la valeur moyenne des rapports isotopiques des autres particules de l'échantillon. La ligne bleue représentant le rapport isotopique calculé pour la particule concernée. Les incertitudes représentées correspondent aux écarts-types calculés selon la loi de Poisson (facteur de recouvrement égal à 1) à partir du nombre de coups en  $^{234}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  enregistrés pour chaque cycle.

**Tableau 18.** Rapports isotopiques mesurés (après correction des différents biais) pour les particules présentées sur la Figure 24 (cas n°1). Les particules ICSM analysées ne contiennent pas l'isotope  $^{236}\text{U}$  car le matériau analysé correspond à de l'uranium naturel. Les incertitudes sont des incertitudes-types combinées.

Rapports isotopiques	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
Valeur attendue ( $1\sigma$ )	$(7,2542 \pm 0,0031) \times 10^{-3}$	$(5,529 \pm 0,034) \times 10^{-5}$	/
Méthode de calcul	Intégration pondérée	Intégration pondérée	Régression linéaire ( $R^2$ )
Particule anormale	$(7,39 \pm 0,11) \times 10^{-3}$	$(1,39 \pm 0,33) \times 10^{-4}$	$(1,31 \pm 0,11) \times 10^{-4}$ ( <b>0,75</b> )
Particule « normale »	$(7,29 \pm 0,07) \times 10^{-3}$	$(5,63 \pm 0,70) \times 10^{-5}$	$(5,36 \pm 0,07) \times 10^{-5}$ ( <b>0,97</b> )

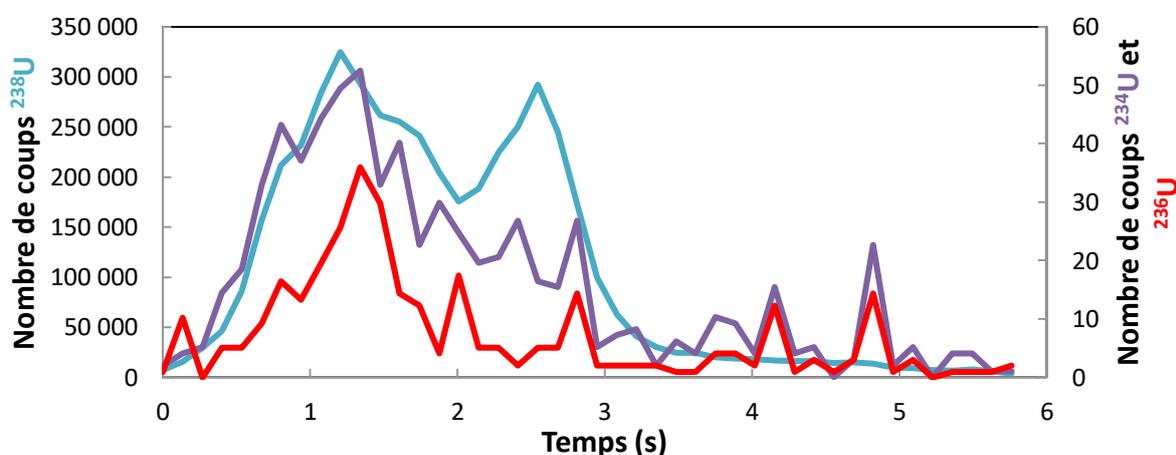


**Figure 25.** Représentation des résultats obtenus pour une particule de NBS U050 présentant quelques cycles anormaux (cas n°2). Le graphique A représente les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  obtenus pour chaque cycle de mesure en fonction du nombre de coups relevés pour l'isotope  $^{238}\text{U}$ . Le graphique B représente l'évolution du signal associé à l'isotope  $^{238}\text{U}$  (ligne grise) et des rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  (losanges noirs et rouges). Les losanges rouges représentent les rapports isotopiques anormaux.

Dans le cadre de l'exemple correspondant aux graphiques A et B de la Figure 24 (cas n°1), nous observons que de nombreux points sont plus ou moins éloignés de la droite de régression. Cependant, lorsque les incertitudes liées à l'aléa statistique sont prises en considération, nous constatons que tous les points expérimentaux sont cohérents avec la droite de régression dans le cas de la Figure 24A, mais pas pour la Figure 24B. En effet, les points dont les incertitudes liées à l'aléa statistique recourent la droite de la régression linéaire ne peuvent pas être qualifiés d'anormaux. De plus, le graphe représenté sur la Figure 24A présente un coefficient de régression relativement faible (inférieur à 0,9).

L'observation d'une proportion élevée de points expérimentaux ne recoupant pas la droite de régression, d'une part et d'un coefficient de régression inférieur à 0,9 d'autre part, nous amène à conclure que la mesure du rapport n'est pas satisfaisante.

La deuxième représentation de l'exemple correspondant aux graphiques C et D de la [Figure 24](#) (cas n°1). Dans le graphique D, il apparaît que les points qui s'écartent le plus de la valeur attendue sont acquis durant la deuxième seconde. Nous constatons également que ces points correspondent aux cycles d'intégration pour lesquels les nombres de coups sont les plus élevés et, par conséquent, pour lesquels les incertitudes de Poisson sont les plus faibles. Ces points correspondent ainsi à la partie la plus intense du signal produit par l'ablation de la particule. En revanche, les rapports mesurés entre 2 et 3 secondes sont proches du rapport isotopique attendu. Les rapports mesurés après 3 secondes sont également surestimés mais, au regard des incertitudes élevées, ils correspondent à de très faibles nombres de coups ne représentant qu'un faible poids statistique pour le calcul du rapport isotopique moyen. De plus, nous pouvons observer, à partir de la [Figure 26](#), que le signal mesuré à  $m/z = 236$  est également le plus élevé (40 coups au maximum) pour les cycles acquis durant la deuxième seconde, bien que cette particule soit constituée d'uranium naturel dépourvu de  $^{236}\text{U}$ . Ainsi, le signal relevé pour  $m/z = 236$  présente une intensité proche du signal de  $^{234}\text{U}$ .



**Figure 26.** Signaux associés aux isotopes  $^{234}\text{U}$  (violet),  $^{236}\text{U}$  (rouge) et  $^{238}\text{U}$  (bleu) mesurés pour la particule ICSM, objet de la [Figure 24](#) (cas n°1) pour laquelle les rapports isotopiques ont été jugés anormaux. Les signaux ne sont pas corrigés du décalage temporel et du biais de masse.

La troisième représentation graphique est appliquée aux résultats obtenus pour l'analyse d'une particule de NBS U050 (cas n°2) déjà présentées sur la [Figure 25](#). L'élimination des cycles anormaux,

repérés visuellement, améliore la justesse du rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , qui diminue de  $(7,77 \pm 0,58) \times 10^{-2}$  (écart à la justesse de 47 %) à  $(5,21 \pm 0,16) \times 10^{-2}$  (écart à la justesse de - 1,4 %). Les cycles de mesure rejetés sont représentés en rouge sur la Figure 25.

Plusieurs origines possibles peuvent être attribuées aux rapports isotopiques anormaux mis en évidence grâce aux deux exemples présentés ci-dessus :

- des contaminations croisées provenant de fragments issus d'une ablation précédente et restés au sein de la cellule d'ablation ou du système de transfert vers le plasma. Afin de limiter l'occurrence de ce phénomène, des lavages réguliers de la cellule d'ablation et des connecteurs entre la cellule et le plasma, ont été effectués. Cette origine est peu probable pour le cas n°2 car les NBS U050 sont les particules les plus enrichies analysées au cours de ce travail ;
- une ou plusieurs interférences polyatomiques, sont l'origine la plus probable des rapports anormaux observés dans le cas n°1. Il convient de noter que des résultats similaires ont été obtenus pour une autre particule de la même série. Ces deux particules présentent des rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  significativement différents de la valeur attendue (écarts relatifs à la justesse de 134 % et de 152 %). Ces deux rapports ne sont pas pris en compte dans le paragraphe III.3.1.b. Il apparaît que pour ces deux particules, les nombres de coups au rapport  $m/z$  de  $^{236}\text{U}$  sont également beaucoup trop élevés (d'un facteur 10 environ). En revanche, les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont en bon accord avec celui attendu ;
- des informations inexactes délivrées par les cages de Faraday, en raison de taux de comptages trop élevés (le plus souvent supérieurs à 1,5 V en  $^{238}\text{U}$ ) ce qui peut produire une saturation des amplificateurs des détecteurs. Cette saturation peut aussi être accentuée par des variations trop rapides des intensités des signaux (quelques mV en quelques microsecondes). Nous noterons que ce phénomène intervient également pour les compteurs d'ions : le taux de comptage moyen mesuré pendant la répétition (131 ms) peut masquer des acquisitions très brèves, par exemple  $10^3$  coups pendant 500  $\mu\text{s}$ , ce qui donne un taux de comptage « instantané » de  $2 \times 10^6$  coups. $\text{s}^{-1}$ . Dans ce cas, les biais liés à l'inexactitude des corrections de temps morts peuvent engendrer des sous-estimations ou des surestimations selon la valeur de la constante de correction de temps mort fixée par l'utilisateur pour le compteur d'ions considéré. De plus, comme pour les cages de Faraday, la limite de fonctionnement des compteurs d'ions peut aussi être atteinte durant une courte période ce qui engendre une mesure erronée du nombre de coups.

Il est cependant impossible de déterminer l'origine exacte des différentes anomalies présentées. De plus, la représentation graphique 1 ne permet pas d'identifier les situations pour lesquelles tous les rapports mesurés pour l'ensemble des cycles seraient affectés par le même biais, comme, par exemple, une interférence qui surestimerait de façon proportionnelle tous les cycles d'intégration. En effet, dans ce cas, les points expérimentaux sur le graphe seraient parfaitement alignés et la droite de régression présenterait un très bon coefficient de régression. Ainsi, cette méthode permet d'identifier une dispersion anormale des points de mesure mais pas une erreur systématique affectant de la même manière tous les cycles.

Pour conclure, ces trois représentations graphiques permettent de mettre en évidence des rapports isotopiques anormaux même si la valeur attendue ou certifiée n'est pas connue. En effet, dans les exemples fournis, la valeur certifiée est connue, il est donc simple de constater que les mesures effectuées présentent des anomalies. Toutefois, les représentations permettent d'identifier les cycles de mesures qui produisent des rapports isotopiques qui s'écartent significativement de ceux établis à partir des autres cycles d'intégration. Les incertitudes calculées à partir de la loi de Poisson permettent de juger si un écart est significatif ou non. Par ailleurs, cette étude montre que les anomalies sont observées pour les cycles qui présentent les taux de comptage les plus élevés. De plus, pour les deux méthodes de calculs utilisées (intégration pondérée et régression linéaire) les cycles de poids statistiques élevés ont une influence considérable sur les valeurs des rapports isotopiques, surtout pour la méthode d'intégration pondérée.

### III.3. Résultats et discussions

#### III.3.1. Résultats d'analyse particulaire par LA-ICP-MS/MC

##### III.3.1.a. Rapports isotopiques des particules certifiées NBS U050

Les particules certifiées NBS U050 ont également été utilisées pour évaluer les performances de la méthode (reproductibilité et justesse) car elles sont caractéristiques d'une catégorie de particules régulièrement rencontrées : celles de dimensions micrométriques (typiquement entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ ) qui présentent des abondances en isotopes  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$  plus élevées que celles de l'uranium naturel. Il s'agit en effet d'un uranium légèrement enrichi en isotope  $^{235}\text{U}$  (environ 5%) caractéristique d'une utilisation dans un réacteur électronucléaire et contenant une fraction non négligeable de l'isotope

$^{236}\text{U}$  (environ 0,05%), produit par irradiation du combustible dans un réacteur nucléaire. Tous les rapports isotopiques corrigés ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) obtenus à l'issue de ces essais ainsi que les diverses grandeurs statistiques qui permettent l'évaluation de ces résultats sont résumés dans le [Tableau 19](#).

**Tableau 19.** Résumé des résultats obtenus pour l'analyse de 30 particules de NBS U050 par LA-ICP-MS multi-collection. Tous les résultats sont corrigés des biais.

Particules NBS U050	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
<b>Rapport isotopique moyen</b>	$5,240 \times 10^{-2}$	$2,954 \times 10^{-4}$	$5,027 \times 10^{-4}$
<b>Ecart-type de reproductibilité<sup>1</sup> (inter particules)</b>	1,0 %	1,2 %	1,1%
<b>Moyenne des incertitudes—types<sup>2</sup></b>	1,0 %	1,9 %	1,9 %
<b>Incertitudes-types la plus faible et la plus élevée</b>	0,3 – 2,1 %	1,4 – 3,3 %	1,3 – 2,8 %
<b>Moyenne des écarts relatifs / valeur certifiée</b>	- 0,7 %	0,5 %	- 0,6 %
<b>2 × Ecart-type sur la moyenne<sup>3</sup></b>	± 0,36 %	± 0,44 %	± 0,41 %

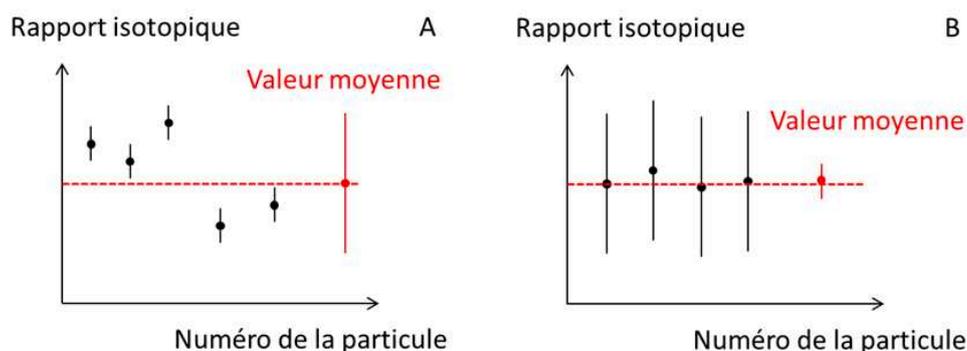
1 : dans l'article publié dans *Rapid Com. Mass Spectrom.*, cette grandeur est appelée « external precision ». Elle représente l'écart-type de reproductibilité inter-particules.

2 : dans l'article publié dans *Rapid Com. Mass Spectrom.*, cette grandeur est appelée « combined standard uncertainty ». Il s'agit de l'incertitude-type correspondant à la mesure d'une particule, qui combine les diverses sources d'erreurs (écart-type sur les répétitions et diverses corrections de biais).

3 : L'écart-type sur la moyenne des rapports mesurés est calculé comme l'écart-type sur les  $p$  mesures de particules divisé par la racine de  $p$  (ici 30). Ce calcul peut être effectué car la population étudiée présente une composition isotopique homogène.

Pour chaque rapport isotopique  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesuré, les écarts-types de reproductibilité sont proches (moins d'un facteur 2 d'écart) des moyennes des incertitudes-types correspondantes. Ceci est un bon indicateur de cohérence des résultats et des calculs d'incertitudes associés. En effet, un écart-type de reproductibilité largement supérieur aux incertitudes-types pourrait indiquer la présence d'un biais affectant aléatoirement les mesures des particules et qui ne serait ainsi pas pris en considération lors des calculs des incertitudes. Ainsi ces dernières seraient sous-estimées (comme illustré sur le schéma A de la Figure 27). Au contraire, un écart-type de

reproductibilité nettement plus faible que les incertitudes-types, en association avec une très bonne justesse, indiquerait que les incertitudes sont probablement surestimées (comme illustré sur le schéma B de la Figure 27). Le fait que la reproductibilité externe et les incertitudes-types individuelles soient proches suggère donc que les incertitudes-types sont du bon ordre de grandeur.



**Figure 27.** Illustration de la comparaison entre reproductibilité externe et incertitudes-types. Le schéma A représente le cas d'une sous-estimation vraisemblable des incertitudes-types alors que le schéma B correspond à une surestimation probable des incertitudes-types. Le trait rouge en pointillés représente la valeur attendue.

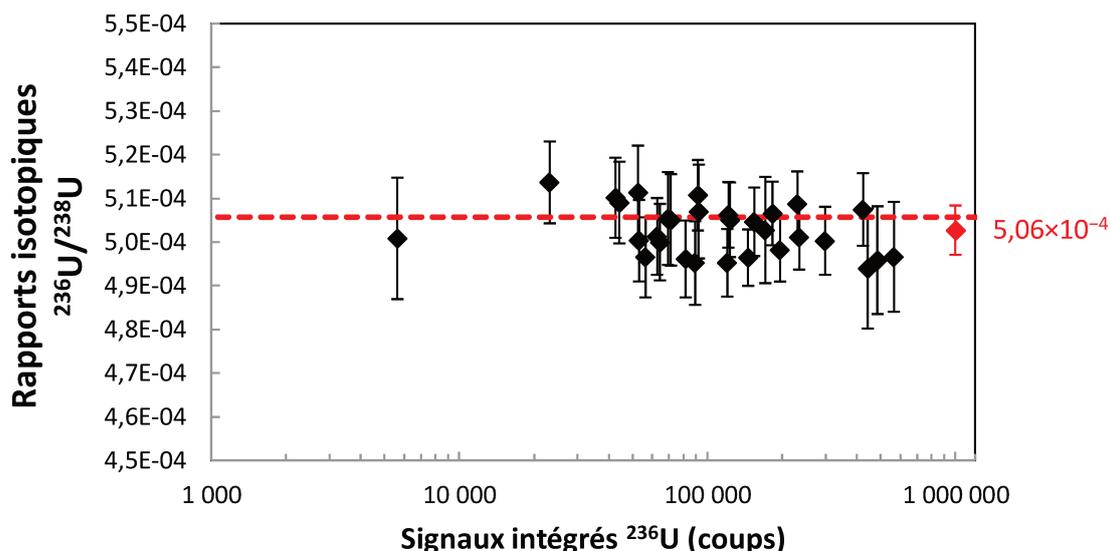
Pour tous les rapports isotopiques ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), les écarts relatifs moyens à la justesse sont inférieurs à 1 %. Dans le cas du rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , l'écart à la justesse moyen est proche de ceux publiés pour des couplages LA-ICP-MS/MC (0,5 % [11] et -0,9 % [5]) et meilleur que ceux obtenus avec des ICP-MS simple-collection (1,1 % [2] et 1 % [12]). Cet écart moyen à la justesse est du même ordre de grandeur que celui obtenu par FT-TIMS (-0,36 % [14]) mais reste quand même supérieur à ceux obtenus par LG-SIMS (0,06 % [15]).

Pour les rapports mineurs ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), les écarts à la justesse mesurés au cours de cette étude sont meilleurs que ceux publiés dans la littérature, lorsque qu'un ICP-MS simple collection est utilisé (respectivement 3 % et 4 % pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  [12]) mais également lorsque les auteurs ont mis en œuvre un ICP-MS/MC (-8,4 % pour le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  [5]). Toutefois, les écarts à la justesse obtenus par Claverie et al. [5] pour le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  pourraient être surévalués car la valeur attendue présente une incertitude-type relative très élevée, d'environ 20 %. Les écarts à la justesse obtenus lors de ces travaux sont également plus faibles que ceux obtenus avec un TIMS par Park et al. [14] (respectivement 10,7 % et 4,64 % pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ).

Au contraire, les écarts à la justesse obtenus à l'aide d'un LG-SIMS par Ranebo et al. [16] (respectivement 0,06 % et 0,42 % pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) sont plus élevés que ceux relevés dans cette étude. Ainsi, si la méthode développée permet d'améliorer la justesse des résultats obtenus par rapport aux autres études effectuées par LA-ICP-MS, des améliorations sont nécessaires pour atteindre les performances des analyses effectuées par LG-SIMS.

De plus, nous pouvons évaluer l'existence possible d'un biais pour un rapport isotopique en comparant l'écart-type sur la moyenne (plus exactement deux fois l'écart-type) du rapport mesuré avec l'écart à la justesse du même rapport. Il apparaît que seul le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  présente des valeurs similaires (écart à la justesse de 0,5 % et 2 fois l'écart-type sur la moyenne égal à  $\pm 0,44$  %). Au contraire, pour les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ , les écarts à la justesse sont respectivement 2 et 1,5 fois supérieurs aux doubles des écart-types sur les moyennes correspondantes. Ainsi, de légers biais pour les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  ne peuvent être exclus. En ce qui concerne le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , nous n'avons pas trouvé d'explication pour justifier cet écart faible par rapport à la valeur certifiée. Pour le rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ , ce biais peut être engendré par une sur- ou une sous-estimation des corrections liées à la formation d'hydrures de  $^{235}\text{U}$  et à la traîne de pic du  $^{238}\text{U}$ .

Le calcul du rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  nécessite des corrections supplémentaires. Ici, le taux d'hydrure est égal à  $(3,10 \pm 0,11) \times 10^{-6}$  et la traîne de pic de  $^{238}\text{U}$  à  $m/z$  de  $^{236}\text{U}$  est de  $(2,38 \pm 0,14) \times 10^{-7}$ . Les rapports  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés pour chaque particule sont tracés en fonction du nombre de coups intégrés en  $^{236}\text{U}$  correspondants (Figure 28).



**Figure 28.** Graphique représentant les rapports isotopiques  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés pour 30 particules de NBS U050 en fonction des nombres de coups intégrés en  $^{236}\text{U}$ . Les incertitudes sont des incertitudes-types. Le losange rouge est la valeur moyenne et l'incertitude associée correspond à l'écart-type de reproductibilité pour les rapports isotopiques mesurés. La ligne rouge en pointillés représente la valeur certifiée

Malgré les corrections additionnelles (taux d'hydrures d'uranium et traîne du pic de  $^{238}\text{U}$ ), les incertitudes internes relatives associées au rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont du même ordre de grandeur que celles des autres rapports isotopiques. Ainsi, ces corrections ont une très faible influence sur le calcul des incertitudes. Les incertitudes engendrées par ces corrections représentent moins de 1 % des incertitudes-types combinées pour le rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Les erreurs liées à la dispersion des rapports isotopiques entre les cycles de mesures sont identifiées comme la principale source d'incertitude. Néanmoins, pour des rapports isotopiques  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  plus faibles, les contributions relatives des corrections liées à la formation d'hydrures de  $^{235}\text{U}$  et à la traîne du pic de  $^{238}\text{U}$  deviennent plus importantes.

### III.3.1.b. Rapports isotopiques des particules ICSM

Les valeurs moyennes des rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés pour les particules ICSM ainsi que les incertitudes-types et écarts-types de reproductibilités associées sont regroupées dans le Tableau 20. Leurs variations en fonction des nombres de coups totaux enregistrés aux rapports masse sur charge des isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}$  sont respectivement présentées sur la Figure 29 et la Figure

30. L'examen visuel de ces figures confirme que la justesse et la reproductibilité sont améliorées lorsque les nombres de coups intégrés croissent.

**Tableau 20.** Rapports isotopiques obtenus pour les particules ICSM et incertitudes associées. Une comparaison est effectuée avec deux autres études consacrées à l'analyse de particules d'uranium par LA-ICP-MS multi-collection (particules micrométriques [5] et sub-micrométriques [11]). Tous les résultats présentés sont corrigés du biais de masse et de la calibration des détecteurs.

Particules ICSM	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$			$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	
	Cette étude	Kappel et al. [11]	Claverie et al. [5]	Cette étude	Claverie et al. [5]
<b>Référence</b>	Cette étude	Kappel et al. [11]	Claverie et al. [5]	Cette étude	Claverie et al. [5]
<b>Nombre de particules analysées</b>	77	118	39	75	39
<b>Gamme de taille des particules (nm)</b>	280-600	327±139*	600-1400	280-600	600-1400
<b>Rapport isotopique moyen (<math>\times 10^{-3}</math>)</b>	7,259	7,29	7,18	$5,53 \times 10^{-2}$	$5,59 \times 10^{-2}$
<b>Ecart-type de reproductibilité (entre particules)</b>	1,0 %	1,1 %	2,1 %	8,6 %	2,5 %
<b>Moyenne des Incertitudes-types</b>	1,3 %	---	1,3 %	12,0 %	1,8 %
<b>Incetitudes-types la plus faible – la plus élevée</b>	0,4 % - 4,0 %	---	0,9 % - 1,7 %	3,3 % - 32,8 %	1,2 % - 2,4 %
<b>Ecart moyen / valeur certifiée</b>	0,07 %	0,5 %	- 0,9 %	- 0,01 %	- 8,4 %

\*Incetitude à  $1\sigma$ . Des ablations linéaires et continues (« raster ») ont été effectuées afin d'ablater simultanément plusieurs particules. Il ne s'agit donc pas d'analyse de particules individuelles.

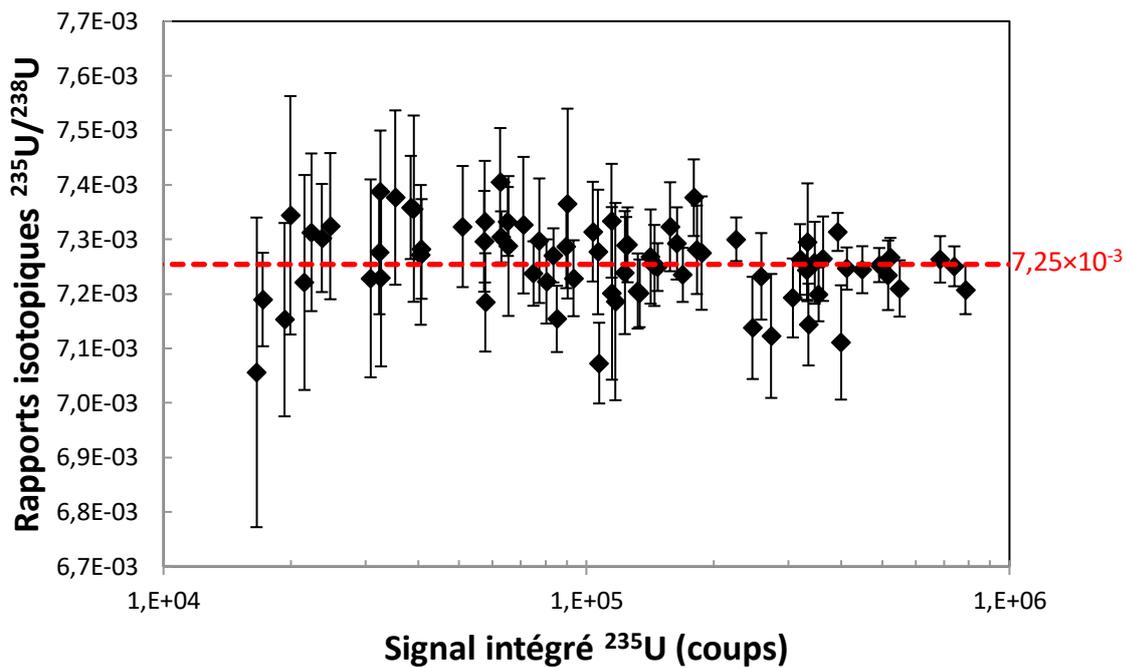


Figure 29. Rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés pour 77 particules ICSM en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope  $^{235}\text{U}$ . Les incertitudes correspondent à des incertitudes-type tandis que la ligne rouge en pointillés représente la valeur attendue.

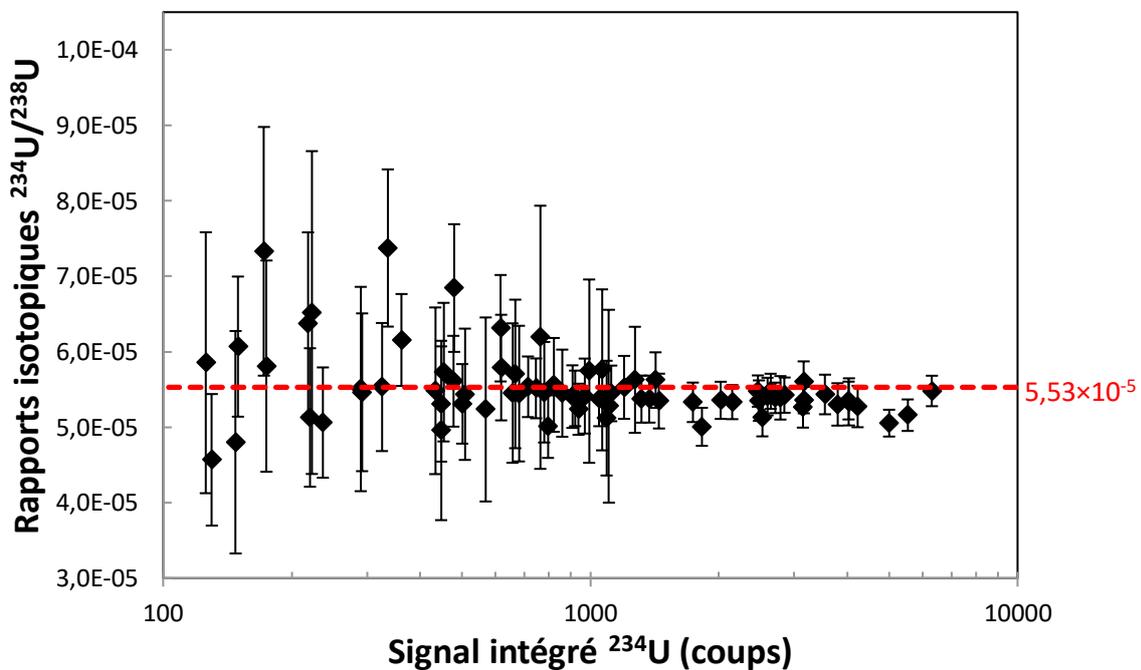
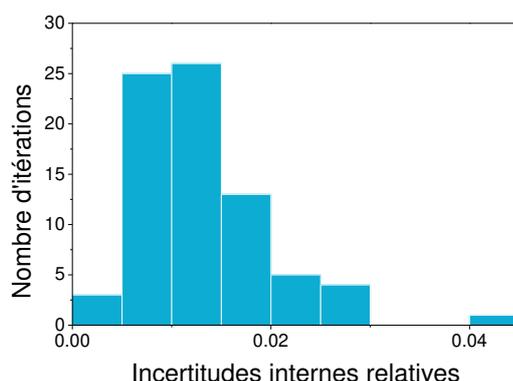


Figure 30. Rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés pour 75 particules ICSM en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope  $^{234}\text{U}$ . Les incertitudes correspondent à des incertitudes-types tandis que la ligne rouge en pointillés représente la valeur attendue.

Comme pour les particules de NBS U050, les écarts-types de reproductibilité des particules ICSM pour les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont proches (ici légèrement inférieurs) des moyennes des incertitudes-types correspondantes. Cela constitue un bon indicateur de la cohérence des calculs d'incertitude de la méthode développée. Toutes les incertitudes-types pour les mesures du rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont inférieures à 3,0 % et comprises entre 0,5 % et 1,5 % pour la majorité des particules analysées (voir Figure 31). Les contributions correspondant aux corrections de biais de masse et de facteurs de gains représentent moins de 10 % des incertitudes globales pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . L'incertitude-type la plus élevée pour le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  est de 4 % ; elle correspond logiquement à la particule pour laquelle le plus faible taux de comptage de  $^{235}\text{U}$  (soit 16 000 coups) a été enregistré.



**Figure 31.** Distribution des incertitudes-types associées aux rapports isotopiques de 77 particules ICSM pour le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

Si l'on compare ces données à celles de la littérature, détaillées dans le Tableau 20, les écarts-types de reproductibilité et les incertitudes-types moyennes, pour le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , sont du même ordre de grandeur que celles publiées par Kappel et al. [11] et par Claverie et al. [5]. Cependant, pour le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , l'écart-type de reproductibilité et l'incertitude-type moyenne publiés par Claverie et al. sont respectivement 3,5 et 6,5 fois plus faibles que ceux de cette étude. La différence observée est principalement due à la taille moyenne des particules, qui dans notre cas est  $\sim 3$  fois plus faible que pour celles analysées par Claverie et al. [5]. En termes de nombres d'atomes, l'écart entre les particules analysées par Claverie et al. [5] et celles ICSM est donc, en moyenne, supérieur à 35.

En ce qui concerne les écarts à la justesse associés aux rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , ils présentent d'importantes variations (de  $-2,7\%$  à  $+2,1\%$ ) par rapport à la valeur de référence. Toutefois, l'écart relatif moyen mesuré n'est que  $+0,07\%$ , témoignant de la qualité de l'exactitude de la méthode. De même, une très bonne exactitude est obtenue pour la mesure du rapport isotopique  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . En effet, malgré la dispersion relativement importante des écarts à la justesse calculés pour chaque particule (compris entre  $-17\%$  et  $+33\%$ ), l'écart relatif moyen est très faible ( $-0,01\%$ ). Les valeurs extrêmes des écarts relatifs sont obtenues pour les plus petites particules pour lesquelles les signaux sont les plus faibles. Il convient de noter que, pour certaines particules, les nombres de coups intégrés pour l'isotope  $^{234}\text{U}$  atteignent à peine le double du bruit de fond instrumental. Pourtant, aucun biais significatif n'a été observé pour les particules produisant les plus faibles signaux ce qui démontre que le bruit de fond est correctement estimé. Si nous comparons les résultats obtenus avec les justesses publiées dans la littérature pour l'analyse particulaire par LA-ICP-MS, nous observons que les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  pour les particules ICSM sont plus justes que ceux obtenus par Kappel et al. [11] en utilisant un ICP-MS multi-collection (écart à la valeur certifiée de  $+0,5\%$ ) et par Claverie et al. [5] (écart à la valeur certifiée de  $-0,9\%$ ).

Enfin, les faibles écarts relatifs à la justesse observés pour les deux rapports isotopiques confirment l'homogénéité isotopique de l'échantillon et démontrent l'absence de biais et le haut niveau d'exactitude de la méthode pour l'analyse de particules sub-micrométriques.

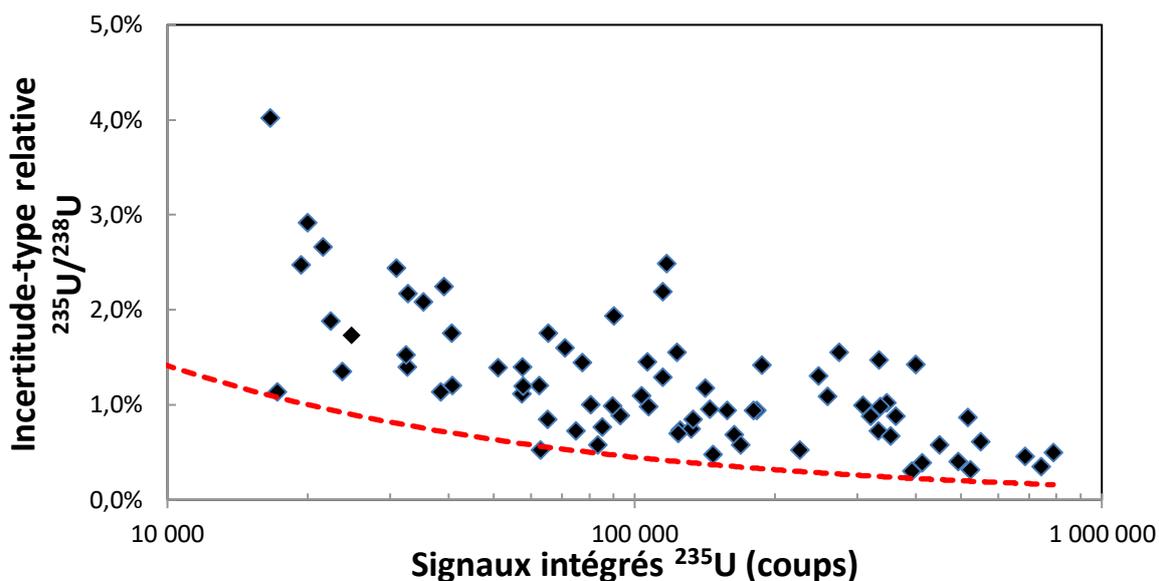
#### III.3.2. Comparaison des résultats obtenus pour les particules NBS U050 et ICSM

En ce qui concerne les écarts à la justesse, l'écart moyen obtenu pour les particules ICSM est dix fois plus faible en valeur absolue que celle obtenue pour les particules de NBS U050, qui contiennent pourtant en moyenne plus d'atomes d'uranium que les particules ICSM (au moins un facteur 10). L'obtention d'une meilleure justesse avec les particules ICSM pourrait être liée à l'utilisation d'un compteur d'ions pour la mesure de l'isotope  $^{235}\text{U}$  au lieu d'une cage de Faraday, dans le cas des particules de NBS U050. En effet, compte-tenu du bruit de fond très élevé des cages de Faraday, le rapport signal sur bruit pour l'isotope  $^{235}\text{U}$  est environ deux fois plus élevé dans le cas des particules ICSM qu'avec les particules de NBS U050.

Un autre phénomène surprenant observable pour les deux échantillons analysés, et ce quel que soit le rapport isotopique étudié, est que les incertitudes-types sont assez largement supérieures aux

écarts-types issus de la loi de Poisson dans la majorité des cas. Il est important de noter que la loi de Poisson n'est pas utilisée ici pour calculer une incertitude expérimentale mais seulement comme moyen de comparaison, pour vérifier la cohérence des incertitudes. En résumé, si l'aléa statistique est la source d'erreur prédominante, les incertitudes-types seront proches ; parfois inférieures si l'aléa statistique est favorable, parfois supérieures si l'aléa statistique est défavorable, mais en moyenne très proche de l'écart-type de Poisson. Ainsi, si les incertitudes sont le plus souvent inférieures à l'écart-type de Poisson, nous pouvons suspecter une sous-estimation des incertitudes. Si au contraire les incertitudes-types sont presque toujours supérieures à l'écart-type de Poisson, il est possible que les incertitudes-types soient surestimées ou bien qu'il existe d'autres sources d'erreur que l'aléa statistique.

Cet écart important entre incertitudes-types et écarts-types de Poisson correspondants est observé pour tous les rapports isotopiques, même lorsque les incertitudes liées aux corrections (biais de masse, bruit de fond, etc.) ne sont pas prises en considération, comme le montre la Figure 32 qui regroupe les résultats obtenus pour les particules ICSM. En prenant comme hypothèse que l'aléa statistique est la seule source d'incertitude lors des mesures, alors les incertitudes doivent être réparties autour des incertitudes calculées selon la loi de Poisson. Or, lors de cette étude, nous observons que les incertitudes-types sont systématiquement supérieures d'un facteur 3 en moyenne aux écarts-types de Poisson. De plus, au regard des analyses isotopiques pratiquées par le Laboratoire avec d'autres techniques (ICP-MS par voie liquide, SIMS, TIMS), il semble que les incertitudes-types obtenues devraient être plus faibles, plus proche de l'écart-type de Poisson, d'autant plus que les corrections additionnelles (biais de masse, bruit de fond, etc.) n'ont qu'une influence mineure sur l'incertitude combinée. Ainsi, cet écart met en évidence une autre source d'incertitude indéterminée en plus de l'aléa statistique.



**Figure 32.** Représentation des incertitudes-types relatives expérimentales (losanges noirs) et des écarts-types relatifs calculés en appliquant la loi de Poisson (ligne rouge en pointillés) pour le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction des nombres de coups intégrés de  $^{235}\text{U}$  pour les particules ICSM.

Un deuxième critère pour quantifier l'écart entre les incertitudes-types et les incertitudes de Poisson est le facteur de Fano  $F$ . Il est calculé selon [17] :

$$F \equiv \frac{\text{Variance observée pour } N \text{ répétitions}}{\text{Variance prédite par la loi de Poisson pour } N \text{ répétitions}} \quad (17)$$

Pour cette étude, le facteur de Fano calculé à l'aide des particules ICSM est égal à 7,7. Un facteur de 1 signifie que l'aléa statistique est la seule incertitude. Ainsi, la valeur du facteur de Fano élevée confirme qu'au moins une autre source d'erreur que l'aléa statistique régit la précision des mesures effectuées. Différentes origines à ce phénomène peuvent être envisagées :

- l'inexactitude de la correction des temps morts des compteurs d'ions. En cas d'une compensation inadéquate de ce paramètre, en plus des non linéarités possibles des compteurs d'ions, les rapports isotopiques peuvent présenter des biais pour des taux de comptage élevés [18] ;
- l'incapacité des détecteurs à rendre compte de l'extrême irrégularité des signaux produits par l'ablation des microparticules. En effet, les détecteurs ne restituent pour chaque intégration de 131 ms qu'une valeur moyenne du taux de comptage, égale au nombre total de coups

enregistrés pendant la période d'intégration divisé par la durée de la période d'intégration (131 ms). Or, les ions arrivent irrégulièrement au détecteur par « paquet » correspondant chacun à un fragment d'ablation différent. Ainsi, il est possible que le nombre total de coups soit acquis seulement en une fraction de ms. Le taux de comptage résultant peut alors être très élevé et, dans le cas d'un compteur d'ions (mesure du  $^{235}\text{U}$  dans le cas des particules ICSM), peut dépasser le seuil à partir duquel la correction de temps devient inexacte ( $\sim 5 \times 10^5$  à  $10^6 \text{ coups}\cdot\text{s}^{-1}$  [18]) et même dépasser de la zone de linéarité du compteur (entre  $10^5$  et  $10^7 \text{ coups}\cdot\text{s}^{-1}$ [19]). Il est aussi possible que le compteur d'ion soit saturé et devienne inopérant. Le fonctionnement des cages de Faraday pourrait également être perturbé par des signaux extrêmement intenses et très brefs qui se produiraient à l'intérieur d'un cycle d'intégration. Ce phénomène peut être engendré lorsque l'intensité du signal dépasse le seuil de fonctionnement de la cage de Faraday soit 50 V pour un amplificateur  $10^{11}$  Ohm. Une seconde cause à ce phénomène peut être liée au fonctionnement des cages de Faraday qui ne sont pas développées pour acquérir des signaux dont les variations d'intensités sont intenses et importantes. Toutefois, nous ne connaissons pas la cause exacte qui peut entraîner une sur- ou sous-estimation des taux de comptage indiqués par les détecteurs. Ce phénomène semble être exacerbé pour les cycles d'intégration qui présentent les taux de comptage les plus élevés.

#### III.3.3. Détermination du rendement de mesure

Deux méthodes ont été utilisées pour calculer le rendement de cette méthodologie pour les particules d'uranium :

- i) en utilisant un matériau de référence (CRM), une matrice vitreuse dont la concentration en uranium est connue (par exemple un verre de la série NIST 610, 612, 614, 616). En effet, à partir du volume du cratère d'ablation et de la concentration en uranium dans le verre, il est possible de calculer le nombre d'atomes ablatés ;
- ii) en utilisant directement les résultats d'analyse des particules ICSM, dont les masses théoriques peuvent être calculées à partir des diamètres mesurés par MEB lors de l'étape de pré-localisation présentée précédemment.

Il convient de noter que les rendements de mesure pour l'uranium peuvent être différents entre une matrice vitreuse et de l'oxyde d'uranium. Néanmoins, [Gonzalez et al. \[20, 21\]](#) ont comparé la quantité de matière ablatée ainsi que la distribution en taille des fragments d'ablation pour l'analyse

par ablation laser ns et fs à 266 nm d'oxydes métalliques et de verres, avec les mêmes paramètres d'ablation laser. D'après leurs études, quel que soit le laser utilisé, l'ablation d'oxydes métalliques produit des fragments d'ablation plus fins. Or, plus les fragments d'ablation sont petits et plus leur transport vers l'ICP ainsi que leur ionisation est facilitée. Ces résultats permettent de considérer que, dans le cas de notre étude, le rendement de mesure du couplage LA-ICP-MS devrait être au moins égal, et peut-être même plus élevé, pour les particules d'uranium que pour la matrice vitreuse.

#### III.3.3.a. Calculs de rendement de mesure pour l'uranium avec le verre NIST 614

Au début et à l'issue de chaque session d'analyses, le verre NIST 614 a été ablaté afin de vérifier le bon fonctionnement, la sensibilité et la stabilité de l'ensemble analytique. Nous avons utilisé les résultats de ces mesures pour évaluer le rendement de mesure pour l'uranium. Pour cela, il est indispensable de mesurer le volume de verre ablaté. Le microscope optique, le laser ainsi que le support d'échantillon d'un spectromètre micro-Raman ("In Via", Renishaw, Wotton-under-Edge, Royaume-Uni) ont été utilisés afin de mesurer les dimensions des cratères d'ablation. Le faisceau laser a été focalisé sur la surface du verre en différents points à l'intérieur et à l'extérieur du cratère en bougeant le support d'échantillon et en enregistrant les positions x, y et z. Ainsi, nous avons réalisé des cartographies des cratères et calculé leurs dimensions. Tous les cratères mesurés sont circulaires et ont approximativement les mêmes diamètres et profondeurs. Leurs volumes sont très reproductibles : en moyenne  $20\,400\ \mu\text{m}^3$  avec une incertitude-type relative de 0,6 %. Nous pouvons ainsi considérer que le nombre d'atomes d'uranium ablatés lors de chaque mesure est constant.

Le rendement de mesure  $\eta_{mesure}$  est le nombre d'ions détectés divisés par le nombre d'atomes ablatés ( $N_U$ ). Le nombre d'atomes ablatés est calculé à partir du volume mesuré avec le spectromètre micro-Raman ( $V_{ablaté}$ ), de la teneur en uranium dans le verre et de la densité du verre ( $\rho_{verre}$  en  $\text{g}\times\text{cm}^{-3}$ ), comme suit :

$$N_U = \frac{N_A}{M_U} \times \frac{V_{ablaté}}{[U] \times \rho_{verre}} \quad (18)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $[U]$  la concentration en uranium dans le verre ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et  $M_U$  la masse molaire de l'uranium égale à  $238,05\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le nombre d'ions détectés et le volume ablaté correspondent à soixante ablations successives.

Le rendement de mesure moyen pour trois sessions d'analyses comportant chacune deux séries de soixante ablations (une série d'ablation au début et l'autre à la fin de la session) donne une valeur

de  $(2,18 \pm 0,78)$  %, avec des valeurs minimales et maximales respectivement égales à 0,91 % et 3,35 %, soit un écart d'un facteur 3 environ. Afin de comprendre cette variabilité en termes de rendements de mesure, nous avons retenu l'hypothèse de variations de la sensibilité de l'instrument au cours d'une session et d'une session à l'autre. En effet, l'intensité des signaux produits par l'ablation en continu d'un verre NIST homogène présente des variations significatives même à l'échelle de quelques minutes (perte de 5% de la sensibilité en 10 minutes pour l'isotope  $^{238}\text{U}$ ).

#### III.3.3.b. Calcul du rendement de mesure de l'uranium dans le cas des particules ICSM

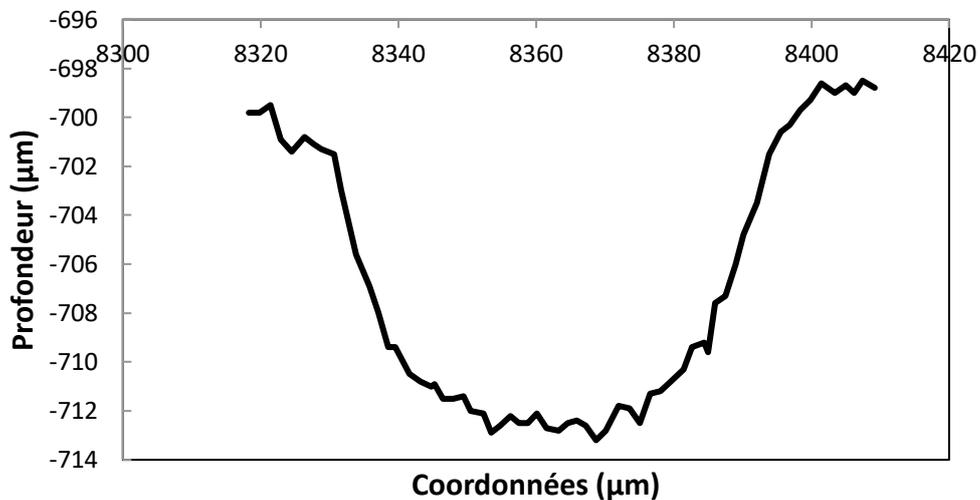
Le rendement de mesure  $\eta_{mesure}$  a également été déterminé avec les particules ICSM afin de comparer les deux méthodes de calcul des rendements. Le nombre d'atomes est calculé à partir des hypothèses suivantes : 1) les particules sont sphériques, 2) les particules ne comportent aucune porosité, et 3) les particules sont constituées de  $\text{UO}_2$  et présentent donc la densité de  $\text{UO}_2$  massif. Le rendement de mesure est calculé selon la formule suivante :

$$\eta_{mesure} = \frac{M_{\text{UO}_2} \times \sum_{j=1}^n N_{ions,j}}{\rho_{\text{UO}_2} \times \frac{4}{3} \pi \times R^3 \times N_A} \quad (19)$$

Le rendement de mesure moyen d'établit à  $(2,75 \pm 2,81)$  %, avec des valeurs minimales et maximales de 0,17 % et 11,34 %. Les amplitudes du rendement de mesure sont donc extrêmement élevées, bien supérieures aux variations de sensibilité observées au cours d'une session de mesure. Le rendement le plus faible est environ soixante fois inférieur au rendement le plus élevé. Différentes hypothèses sont proposées pour expliquer de telles variations :

- un décalage entre le centre du faisceau laser et la particule. Avec les lasers de type Nd: YAG, la distribution radiale en énergie du faisceau laser n'est pas homogène [22]. Elle suit une courbe de type Gaussienne par opposition aux lasers Excimères qui présentent une distribution radiale en énergie constante. Ainsi, la densité surfacique d'énergie du laser Nd: YAG décroît en s'éloignant du centre du faisceau. L'ablation non-homogène du faisceau laser a été observée lors de la mesure des dimensions des cratères ablatés sur le verre NIST 614 (cf. Figure 33). Ainsi, nous avons déterminé que la profondeur du cratère diminue de 20 % à 15  $\mu\text{m}$  du centre du cratère. Par conséquent, si la particule n'est pas parfaitement centrée

sous le faisceau laser, elle peut n'être ablatée que partiellement, ce qui entraîne une sous-évaluation du rendement de mesure ;



**Figure 33.** Profil de l'un des cratères effectués sur le verre NIST 614 et ayant servi à l'évaluation de la dimension caractéristique des cratères ablatés par le système d'ablation laser dans les conditions de cette étude.

- la présence d'une porosité interne, avec des nanopores présentant une taille inférieure à la résolution du MEB (d'environ quelques nanomètres). Dans ce cas, le nombre d'atomes d'uranium est surévalué pour ces particules, ce qui entraîne également une sous-évaluation du rendement de mesure. Par conséquent, les rendements les plus élevés devraient être plus proches du rendement « vrai » que les plus faibles ;
- une mauvaise focalisation du faisceau laser, difficile sur un disque de graphite opaque. En effet, si le faisceau laser n'est pas précisément focalisé, le rendement de mesure diminue car l'énergie reçue par la particule est plus faible. Ainsi, les rendements de mesure les plus élevés devraient être plus proches de la valeur vraie que les rendements plus faibles pour lesquels le laser ne serait pas correctement focalisé sur la surface du disque.

### III.3.4. Détermination des limites de détection

Afin d'estimer la limite de détection, des disques de graphite avec seulement du collodion déposé en surface, appelés « blancs », ont été ablatés dans les mêmes conditions que les particules. Lors des dix répétitions effectuées, aucune augmentation visible du signal n'a été observée par rapport au bruit instrumental avant le début de l'ablation laser. En moyenne, sur 10 répétitions, le bruit de fond moyen mesuré pendant 40 cycles de mesures est de respectivement  $13 \pm 3$  coups,  $140 \pm 9$  coups et  $9 \pm 7$  coups pour les isotopes  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ . Les incertitudes indiquées sont les écarts-types associés aux 10 répétitions. Les signaux intégrés sur quarante cycles de mesures pendant l'ablation laser sont en moyenne respectivement de  $14 \pm 6$  coups,  $150 \pm 16$  coups et  $10 \pm 8$  coups pour les isotopes  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ . Ces signaux ne présentent donc aucune variation significative par rapport au bruit de fond ce qui montre que le graphite est extrêmement pur et ne contient pas d'uranium à un niveau détectable. Par conséquent, le bruit de fond calculé avant la mesure des fragments d'ablation peut être utilisé pour calculer les limites de détection. La limite de détection est calculée selon la formule suivante :

$$LD = \frac{3,3 \times SD_{Blanc} \times M_U}{\eta_{Mesure} \times N_A} \quad (20)$$

où  $SD_{Blanc}$  est l'écart-type sur le nombre de coups intégrés pour 10 répétitions.

Donard et al. [12] ont utilisé une formule dérivée de la loi de Poisson [23], sous la condition que le bruit de fond soit inférieur à 70 coups et suive la loi de Poisson. Or, dans le cadre de cette étude, le bruit de fond ne suit pas la loi de Poisson. En effet, si une série de données est uniquement déterminée par l'aléa statistique pur, il vient par définition de la loi de Poisson :

$$m = \sigma^2 = a \quad (21)$$

où  $m$  est la moyenne de la série,  $\sigma$  l'écart-type et  $a$  la variance. Lorsque 10 séries de 400 mesures de la ligne de base sont cumulées, une moyenne de 3,8 coups est obtenue alors que la variance atteint 5,2 coups. Nous considérons que la formule utilisée par Donard et al. [12] n'est donc pas applicable dans notre cas.

Les nombres d'atomes par particule et les limites de détection des isotopes de l'uranium sont calculés avec le rendement de mesure obtenu pour le verre NIST 614 (2,18 %), celui-ci ayant été

déterminé plus précisément que dans le cas des particules ICSM (cf. Tableau 21). En se référant aux hypothèses selon lesquelles les particules sont sphériques, présentent la densité de UO<sub>2</sub> massif et possèdent une isotopie naturelle, il est possible de déterminer les tailles minimales de particules dans lesquelles il serait possible de mesurer les isotopes <sup>235</sup>U et <sup>234</sup>U.

**Tableau 21.** Limites de détection des isotopes de l'uranium et comparaison avec les plus petites valeurs citées dans la littérature [12]. Les diamètres équivalents sont calculés pour des particules d'uranium naturel.

Limites de détection	<sup>234</sup> U		<sup>235</sup> U		<sup>236</sup> U	
Référence	Cette étude	[12]	Cette étude	[12]	Cette étude	[12]
Masse de l'isotope (ag)	<b>0,40</b>	46	<b>1,10</b>	75	<b>0,60</b>	43
Diamètre équivalent (nm)	<b>110</b>	600	<b>30</b>	140	---	---

Les plus petits diamètres détectables dans cette étude sont environ cinq fois plus faibles que ceux reportés par Donard et al. [12]. De telles différences entre les limites de détection sont attribuées à une meilleure sensibilité de l'ensemble analytique utilisé lors de cette étude, en grande partie grâce à l'utilisation d'un plasma « humidifié » et à des conditions de plasma différentes (U/Th ≠ 1). En outre, l'utilisation d'un ICP-MS multi-collection, comparée à celle d'un simple-collection dans le cas de Donard et al., permet la mesure de tous les isotopes simultanément et d'obtenir un rendement de mesure global plus élevé d'au moins un facteur cinq. Il faut aussi tenir compte du fait que les méthodes de calculs des limites de détections ne sont pas les mêmes ce qui peut accentuer l'écart entre les résultats obtenus.

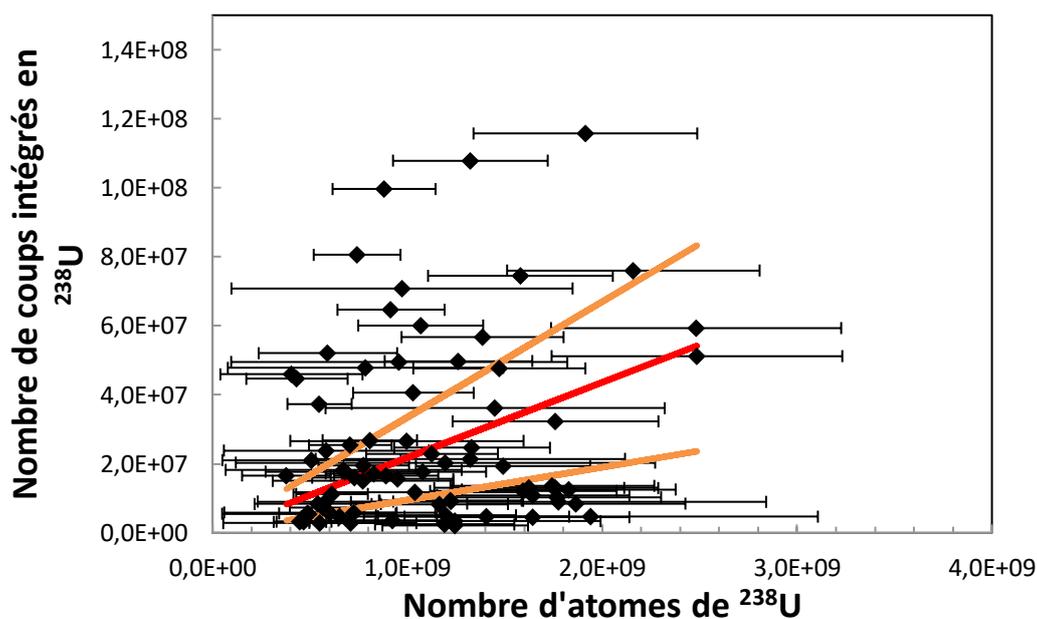
Toutefois, ces limites de détection sont calculées dans un cas idéal, pour lequel les particules d'uranium ne sont pas mélangées à d'autres particules contenant des éléments qui peuvent induire des interférences (plomb, tungstène, etc.) aux masses de l'uranium. Ainsi, de telles limites pourraient être plus difficiles à atteindre lors de l'analyse d'échantillons « réels ».

#### III.3.5. Corrélation entre les signaux intégrés mesurés LA-ICP-MS et les diamètres mesurés par MEB

Dans le cadre du couplage LA-ICP-MS, une étude réalisée par Pointurier et al. [2] montre l'existence d'une corrélation entre le nombre de traces de fissions observées et le signal intégré en

$^{235}\text{U}$  pour la même particule. Une étude similaire a été réalisée sur la base des nombres d'atomes calculés à partir des diamètres mesurés par MEB et des 77 particules ICSM analysées dans ce chapitre. Toutefois, la Figure 34 ne montre aucune corrélation entre les diamètres et les signaux intégrés en  $^{238}\text{U}$ . Ce résultat est à corrélérer avec la très grande variabilité des rendements de mesure dans le cas des particules ICSM (entre 0,17 % et 11,34 %).

La Figure 34 représente les signaux intégrés pour l'isotope  $^{238}\text{U}$  mesurés par LA-ICP-MS/MC pour les particules ICSM en fonction des nombres d'atomes calculés à partir des images MEB. Nous avons ajouté les nombres de coups intégrés théoriques que l'on aurait dû obtenir en se basant sur le rendement calculé avec le verre NIST 614. Les incertitudes (facteur de recouvrement égal à 1) sur les nombres d'atomes théoriques sont essentiellement dues aux imprécisions des mesures des diamètres des particules. Ces diamètres ont été estimés graphiquement en considérant les écarts entre les extrémités du « halo » qui entoure les particules déstructurées aux extrémités des particules qui paraissent continues et denses. Les incertitudes-types relatives peuvent ainsi atteindre 30%.



**Figure 34.** Représentation des signaux intégrés en  $^{238}\text{U}$  des 77 particules ICSM (losanges noirs) en fonction des nombres d'atomes en  $^{238}\text{U}$  calculés à partir des diamètres mesurés par MEB. La ligne rouge représente le signal intégré théorique calculé à l'aide du rendement de mesure (2,18 %). Les lignes oranges représentent les signaux intégrés théoriques minimal et maximal calculés à l'aide du rendement de mesure minimal (0,95 %) et maximal (3,35 %).

La corrélation linéaire attendue entre le nombre de coups enregistrés et le nombre d'atomes théoriques présents dans les particules, qui devrait définir le rendement de mesure, n'est pas observée ( $R^2 = 0,041$ ).

Les origines possibles de cette absence de corrélation sont les mêmes que celles proposées pour expliquer la dispersion considérable des rendements de mesure calculés à partir des particules ICSM :

- un écart entre le centre du faisceau laser et la position de la particule analysée ;
- un écart entre la masse théorique et la masse réelle en raison d'une porosité interne plus ou moins prononcée ;
- une mauvaise focalisation du faisceau laser pour certaines particules.

La déstructuration des particules, abordée dans le paragraphe précédent, peut engendrer une légère surestimation du nombre d'atomes d'uranium calculé à partir du diamètre mesuré par MEB. Cependant, ce phénomène ne permet pas d'expliquer à lui seul l'absence de corrélation observée sur la Figure 34. En effet, la déstructuration n'affecte qu'environ 20 % des particules analysées. Par conséquent, une corrélation devrait quand même être observée sur la base d'une majorité de particules non altérées. Ainsi, les deux autres hypothèses doivent également influencer l'intensité des signaux mesurés.

Cette étude pourrait être améliorée par l'analyse de particules présentant une gamme de diamètres beaucoup plus large. En effet, les particules analysées lors de ce travail ne présentent qu'un rapport 2 entre les diamètres minimal et maximal (280 à 600 nm) ce qui correspond à un facteur 8 environ sur les nombres d'atomes. A contrario, des diamètres présentant un facteur 5 entre les valeurs minimales et maximales (par exemple 300 - 1500 nm), présenteraient un facteur 125 sur les nombres d'atomes d'uranium. Ainsi, l'utilisation d'un mélange de plusieurs lots de particules avec des gammes de tailles largement différentes permettrait de diminuer l'influence des éventuelles variations de densité des particules.

Pour conclure, cette étude ne permet pas d'affirmer ou d'infirmer l'existence d'une corrélation entre les diamètres MEB et les signaux mesurés par LA-ICP-MS. L'analyse complémentaire de plusieurs lots de particules ICSM, présentant des tailles différentes, serait nécessaire afin de pouvoir en tirer une conclusion définitive.

### III.4. Quelques pistes d'améliorations

Il est nécessaire que les points suivants soient étudiés : 1) l'amélioration et l'optimisation de la détermination des valeurs anormales, 2) l'étude des mélanges isotopiques lorsque deux particules sont ablatées simultanément et 3) l'amélioration du repérage des particules par MEB. Dans la suite, nous allons proposer quelques pistes de réflexions et expérimentations pour résoudre des difficultés.

#### III.4.1. Amélioration de la détermination des valeurs anormales

Les valeurs anormales qui surviennent lors des analyses sont repérées par les méthodes graphiques présentées dans le paragraphe III.2.5. Toutefois, ce traitement au cas par cas est fastidieux et subjectif. Ainsi, une optimisation primordiale à apporter au protocole développé consiste à déterminer de manière automatique et systématique des valeurs anormales établies selon des critères précis et robustes. Pour cela, des algorithmes basés sur des comparaisons entre les rapports mesurés pour tous les cycles d'intégration, associés à des écarts-types de Poisson pour juger de la pertinence des écarts, doivent être définis.

Un test statistique couramment utilisé en analyse ainsi que par l'AIEA (présentation lors du European Workshop on Laser Ablation 2018 à Pau du 26 au 29 Juin 2018) est le test dit de «  $K \times \sigma$  ». Ce test est basé sur l'utilisation de la moyenne ( $\bar{R}$ ) et de l'écart-type ( $\sigma$ ) calculé avec la méthode *PBP*, car elle permet d'avoir accès aux rapports isotopiques de chaque cycle de mesure pour la particule traitée. Un coefficient d'élargissement  $K$  est fixé, puis la formule suivante est appliquée pour chaque cycle de mesure, les cycles rejetés sont ceux qui vérifient l'une des deux inéquations :

$$\begin{cases} R_i + u(R_i) \leq \bar{R} + K \times \sigma \\ R_i - u(R_i) \leq \bar{R} - K \times \sigma \end{cases} \quad (22)$$

Où  $R_i$  représente le rapport isotopique calculé pour le cycle de mesure  $i$ ,  $u(R_i)$ , l'écart-type de Poisson associé au cycle de mesure  $i$ ,  $\bar{R}$ , le rapport isotopique moyen calculé par la méthode *PBP* de l'itération précédente et  $\sigma$  l'écart-type associé.

Après l'application de méthodes de rejets des cycles de mesures anormaux, le nombre de cycles restants peut être faible. Ainsi, l'AIEA met en œuvre un test supplémentaire qui consiste à rejeter une analyse si le nombre de cycles de mesures restant après l'application d'un test statistique est inférieur

à une valeur donnée. Enfin, les résultats obtenus pour une particule ne sont pas pris en compte, si l'écart-type relatif de répétabilité « interne » à la particule est supérieure à une valeur donnée. Ces calculs ont été présentés lors du European Workshop on Laser Ablation organisé à Pau du 26 au 29 juin 2018. Cependant, aucune donnée chiffrée n'a été communiquée pour les différentes valeurs de K utilisées ni pour le nombre de cycles minimal appliqué lors du second test statistique.

Nous avons évalué le premier test statistique utilisé par l'AIEA sur certaines de nos données qui présentaient des rapports isotopiques significativement différents de la valeur attendue. Pour chaque rapport isotopique, nous avons appliqué ce test trois fois de manière itérative avec des valeurs décroissantes de K (5 ; 3 et 2). Les cycles non-éliminés ont été utilisés pour calculer les différents rapports isotopiques avec la méthode de calcul choisie. Ainsi, nous avons pu constater plusieurs limitations à ce test statistique :

- il est basé sur la méthode de calcul *PBP* qui selon les tests effectués dans le [chapitre II](#) n'est pas adaptée au calcul des rapports isotopiques dans le cas d'analyse particulaire par LA-ICP-MS. On peut aussi utiliser la méthode d'intégration pondérée pour calculer le rapport isotopique et l'incertitude de la particule à chaque itération. Cependant, ce changement de méthode de calcul ne permet pas de contourner la seconde limitation ;
- il ne permet pas de rejeter des cycles anormaux si la dispersion est trop importante comme c'est le cas pour les faibles signaux produits lors de l'analyse de particules sub-micrométriques ou lors de la mesure des rapports isotopiques mineurs ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ).

En conclusion, cette méthode ne nous semble donc pas adaptée aux échantillons analysés. Toutefois, effectuer un tri systématique qui permet d'éliminer les cycles anormaux survenant lors de mesures est une étape indispensable afin de développer une méthode analytique robuste. Quelques autres méthodes d'identification des cycles anormaux ont été testées au cours de ce travail mais aucune n'a donné de résultats satisfaisants en particulier lorsque les rapports isotopiques des différents cycles présentent une dispersion importante (écart-type relatif de répétabilité élevé).

#### III.4.2. Cas d'un mélange de particules d'isotopies différentes

Une situation fréquemment rencontrée lors de l'analyse d'échantillons environnementaux est l'analyse simultanée de plusieurs particules qui présentent des compositions isotopiques différentes. C'est ce qu'on appelle le « mélange isotopique ». Il est alors souhaitable de développer des traitements mathématiques qui permettent de retrouver *a posteriori* les rapports isotopiques des particules

analysées simultanément. Ce phénomène est tout de même marginal en analyse particulière et a dû être traité par Kappel et al. [11] à cause de leur méthode d'analyse sans localisation des particules d'uranium. La méthode de calcul des rapports isotopiques « Finite Mixture Model » (FMM) développée par Kappel et al. [11] permet donc de distinguer les différentes isotopies présentes au cours d'une seule ablation.

La FMM est dérivée de la méthode de la pente de la régression linéaire donc utilisant cette dernière pour obtenir la valeur du rapport isotopique. Puis un algorithme appliquant une variance résiduelle finie est utilisé pour regrouper les données d'intérêt et par la suite estimer les pentes des régressions linéaires de chaque groupe de données. Le nombre de groupements, qui représente les différentes compositions isotopiques, est aussi déterminé par l'algorithme. Les calculs de cette méthode ne seront pas plus développés car elle n'a pas été utilisée dans cette thèse. En effet, lors de l'étude de Kappel et al. [11], les analyses ont été effectuées sans repérage préalable des particules d'uranium, en ablatant, au cours d'une même analyse, des surfaces relativement importantes comportant un très grand nombre de particules. A contrario, lors de ce travail, les particules ont été repérées avec le microscope optique du laser si leur taille est suffisante, ou localisées précisément avec une technique adaptée.

Kappel et al. [11] ont analysé deux échantillons provenant d'un exercice inter-laboratoires pour les analyses particulières (« NUMISEP-7 ») dont l'un des échantillons comporte une seule composition isotopique (dépôt « simple ») et l'autre deux compositions isotopiques (dépôt « double »). L'analyse d'un grand nombre de particules lors d'une même ablation a permis de retrouver les rapports isotopiques attendus pour les deux dépôts ainsi qu'une composante isotopique supplémentaire correspondant à une contamination avec de l'uranium enrichi à environ 21 % en isotope  $^{235}\text{U}$  qui s'est produite lors de la préparation des deux échantillons. Les résultats obtenus sont aussi cohérents avec ceux des analyses SIMS. Le modèle n'est appliqué qu'au rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  dans la publication de Kappel et al. [11] mais peut évidemment être généralisé au calcul des rapports isotopiques mineurs ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ).

L'application d'un tel traitement semble pertinent lorsqu'un échantillon pouvant présenter des compositions isotopiques différentes est analysé. Cependant, si un autre test statistique est également appliqué pour rejeter les valeurs anormales, une attention toute particulière doit être apportée aux modèles mathématiques afin que les deux traitements ne soient pas incompatibles. En effet, les cycles présentant des rapports isotopiques anormaux pourraient alors être considérés à tort comme provenant d'une seconde particule ablatée en même temps que celle qui produit la majorité du signal.

L'application d'un tel traitement mathématique doit donc toujours être considéré avec prudence et vérifié par des méthodes graphiques afin de s'assurer de la cohérence des résultats obtenus.

### **III.4.3. Amélioration du repérage des particules ICSM par MEB avec fixation collodion**

La mise en évidence du phénomène de dégradation des particules dans la partie **III.2.3.b** pose la question de l'influence du milieu de conservation sur le maintien des caractéristiques structurales et géométriques dans le temps. La stabilité sur le long terme (plusieurs années) des structures physiques et chimiques dans le milieu de conservation est fondamentale pour des particules étalons. En effet, les particules présentes sous forme de poudre et stockées dans des flacons, sont prélevées en sac à gant puis mises en suspension dans de l'éthanol. Or, lors de l'étape de dépôt, seule une quantité infime de cette suspension est utilisée (prélèvement de 50  $\mu$ L dans environ 20 mL). Ainsi, la majorité des particules reste dans la suspension, qui peut être utilisée pour la réalisation des dépôts ultérieurs. A notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée afin d'évaluer l'influence de l'éthanol sur la structure des particules ICSM au cours du temps. Une méthode de vérification consisterait alors à réaliser des dépôts et caractériser une fraction d'une suspension selon une périodicité régulière (par exemple une fois par mois).

Enfin, une autre amélioration peut être apportée à la méthode de préparation des échantillons. La méthode de pré-localisation par MEB est fondée sur l'utilisation de deux repères pouvant induire des erreurs dans le repositionnement si la surface de la cellule d'ablation n'est pas parfaitement plane. Le développement d'une méthode de localisation comprenant trois points permettrait d'améliorer la précision du repositionnement [24]. En outre, un repérage plus précis permettrait de réduire de façon importante la taille du faisceau du laser tout en assurant l'ablation de la particule repérée. Cette amélioration permettrait également de réduire le risque de mélange isotopique.

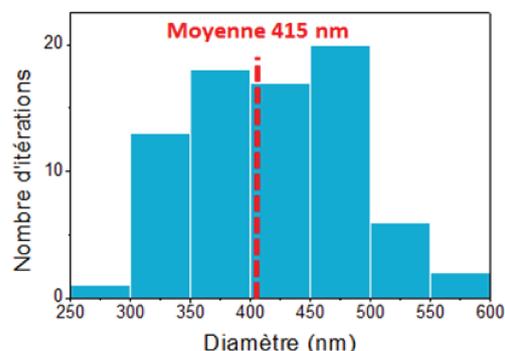
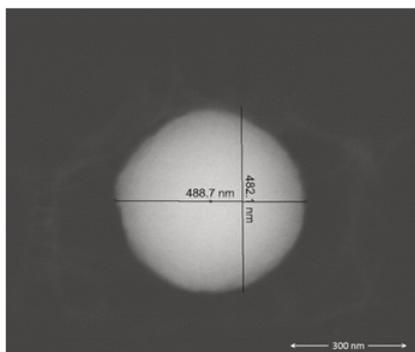
### III.5. Bilan du chapitre

Cette étude montre, pour la première fois, que le couplage ns-LA - MC-ICP-MS permet la mesure de tous les rapports isotopiques ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein de particules d'uranium isolées et de dimensions sub-micrométriques (diamètres inférieurs à 600 nm). Après détection préalable des particules puis localisations à l'aide d'un MEB. La procédure analytique développée permet la détermination juste et reproductible de ces rapports (avec des écarts à la valeur certifiée inférieurs à 1 %). Les résultats obtenus pour les particules sub-micrométriques présentent une meilleure exactitude que ceux publiés précédemment pour des particules de tailles similaires voire supérieures. Pour les particules sub-micrométriques, des incertitudes-types relatives acceptables, i.e. moins de 20 % et de 2 % respectivement pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ont été obtenues pour 90 % des particules analysées. La méthodologie analytique développée, fondée sur l'utilisation d'un ICP-MS de très grande sensibilité dans des conditions de plasma « humidifié » et avec une extrême propreté des instruments afin d'éviter tout effet mémoire, permet d'atteindre des limites de détection inférieures à un attogramme pour les isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$  et inférieure à 5 attogrammes pour l'isotope  $^{235}\text{U}$ . Ces limites de détection sont, à notre connaissance, les plus basses jamais publiées, dans le cas de l'analyse particulaire d'uranium par LA-ICP-MS. Les rapports isotopiques ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ont été déterminés au sein de particules de diamètres compris entre 280 nm et 600 nm.

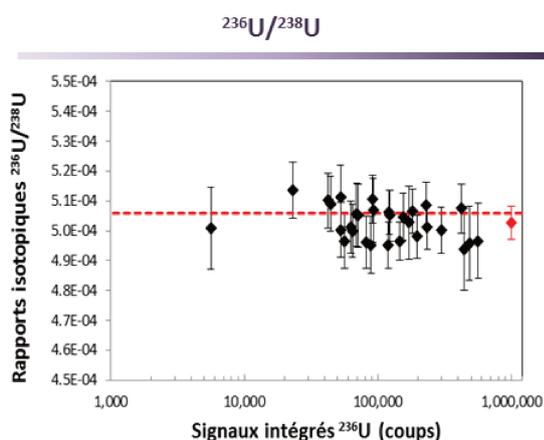
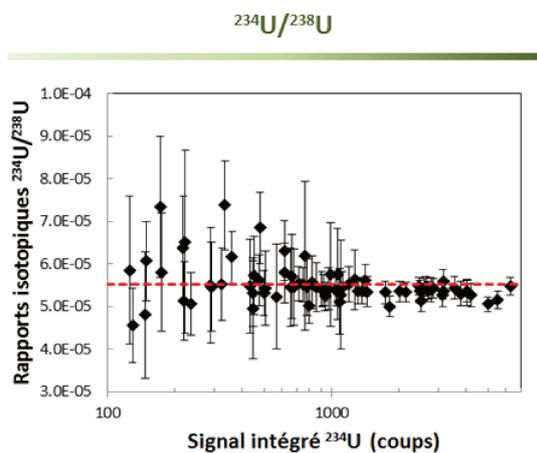
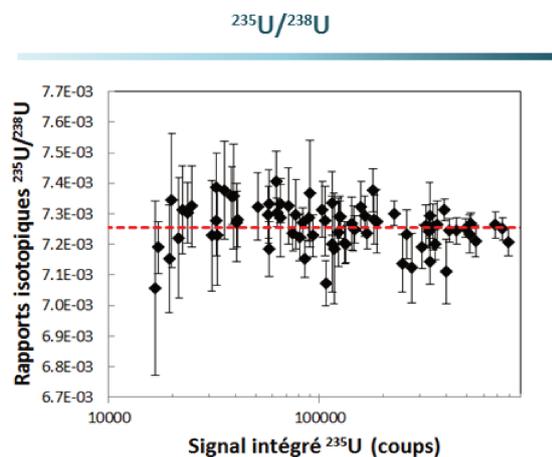
Néanmoins, certaines étapes de la méthode d'analyse restent à améliorer avant d'appliquer cette méthodologie à des échantillons « réels ». En effet, la méthode de localisation (MEB) des particules nécessite l'utilisation d'un algorithme amélioré (repérage à trois points) afin d'affiner la relocalisation des particules avec le système d'ablation laser. La méthode des traces de fission peut également être utilisée. Par ailleurs, des échantillons comportant des particules présentant des isotopies différentes devront être analysés afin d'évaluer l'amplitude du phénomène de « mélange isotopique » correspondant à l'analyse simultanée d'au moins deux particules de compositions isotopiques différentes. Finalement, l'étude portant sur la corrélation de la taille des particules observées par MEB (ou par traces de fission) devra être de nouveau effectuée avec des particules plus « robustes » vis-à-vis du collodion et présentant une gamme de taille plus importante.

## Fiche résumé du chapitre III

### Observation par MEB des particules ICSM



### Mesure des rapports isotopiques



- ✓ Détermination du rendement de mesure :  $(2,18 \pm 0,78)$  % pour le verre ;  $(2,75 \pm 2,81)$  % pour les particules ICSM.
- ✓ Détermination des limites de détection de la méthode.

- ✗ Possibilité d'interférences poly-atomiques.
- ✗ Problèmes lors de taux de comptages élevés en  $^{238}\text{U}$ .
- ✗ Pas de corrélation entre l'intensité mesurée par l'ICP-MS et les diamètres obtenus par MEB  
 ⇒ Grande variabilité apparente des rendements de mesure.

### III.6. Références

- [1] U. Schaltegger, A.K. Schmitt, M.S.A. Horstwood, U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: recipes, interpretations and opportunities, *Chem. Geol.*, 2015, **402**, 89-110
- [2] F. Pointurier, A.-C. Pottin, A. Hubert, Application of nanosecond-UV laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the isotopic analysis of single submicrometer-size uranium particles, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 7841-7848
- [3] S. Kappel, S.F. Boulyga, T. Prohaska, Direct uranium isotope ratio of single micrometer-sized glass particles, *J. Environmental Radioactivity*, 2012, **113**, 8-15
- [4] Z. Varga, Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the isotopic analysis of single uranium particles, *Analytica Chimica Acta*, 2008, **625**, 1-7
- [5] F. Claverie, A. Hubert, S. Berail, A. Donard, F. Pointurier, C. Pécheyran, Improving precision and accuracy of isotope ratios from short transient laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry signals: application to micrometer-size uranium particles, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 4375-4382
- [6] N.S. Lloyd, R.R. Parrish, M.S.A. Horstwood, S.R.N. Chenery, Precise and accurate isotopic analysis of microscopic uranium-oxide grains using LA-MC-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 752-758
- [7] A. Hubert, F. Claverie, C. Pécheyran, F. Pointurier, Measurement of the isotopic composition of uranium micrometer-size particles by femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 2014, **93**, 56-60
- [8] F. Pointurier, A. Hubert, A.-C. Pottin, Performance of laser ablation: quadrupole-based ICP-MS coupling for the analysis of single micrometric uranium particles, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, **296**, 609-616
- [9] S.F. Boulyga, T. Prohaska, Determining the isotopic compositions of uranium and fission products in radioactive environmental microsamples using laser ablation ICP-MS with multiple ion counters, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, **390**, 531-539
- [10] S.J. Walsh, N. Dzigal, E. Chinea-Cano, A. Limbeck, Simple robust estimation of uranium isotope ratios in individual particles from LA-ICP-MS measurements, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 1155-1165
- [11] S. Kappel, S.F. Boulyga, L. Dorta, D. Günther, B. Hattendorf, D. Koffler, G. Laaha, F. Leisch, T. Prohaska, Evaluation strategies for isotope ratio measurements of single particles by LA-MC-ICPMS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 2943-2955
- [12] A. Donard, F. Pointurier, A.-C. Pottin, A. Hubert, C. Pécheyran, Determination of isotopic composition of micrometric uranium particles by UV femtosecond laser ablation coupled with sector-field single-collector ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 96-106

- [13] V. Trillaud, J. Maynadié, J. Manaud, J. Hidalgo, D. Meyer, R. Podor, N. Dacheux, N. Clavier, Synthesis of size-controlled UO<sub>2</sub> microspheres from the hydrothermal conversion of U(IV) aspartate, *CrystEngComm*, 2018, DOI: 10.1039/C8CE01352G
- [14] J.-H. Park, K. Jeong, Experimental evaluation of the detection methods of thermal ionization mass spectrometry for isotopic analysis of ultra-trace level uranium, *Microchem. J.*, 2018, **137**, 334-341
- [15] P. M. L. Hedberg, P. Peres and F. Fernandes, N. Albert and C. Vincent, Latest improvements in isotopic uranium particle analysis by large geometry-secondary ion mass spectrometry for nuclear safeguards purposes, *J. Vac. Sci. Techn. B*, 2018, **36**, 03F108
- [16] Y. Ranebo, P. M. L. Hedberg, M. J. Whitehouse, K. Ingeneri and S. Littmann, Improved isotopic SIMS measurements of uranium particles for nuclear safeguards purposes, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 277-287
- [17] G. F. Knoll Ed., Radiation detection and measurement, 1979, John Wiley and Sons, Inc., New-York
- [18] U. Nygren, H. Ramebäck, A. Vesterlund, M. Berglund, Consequences of and potential reasons for inadequate dead time measurements in isotope ratio mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2011, **300**, 21-25
- [19] S. Richter, A. Alonso, Y. Aregbe, R. Eykens, F. Kehoe, H. Kühn, N. Kivel, A. Verbruggen, R. Wellum; P.D.P. Taylor, A new series of uranium isotope reference materials for investigating the linearity of secondary electron multipliers in isotope mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2009, **281**, 115-125
- [20] J. J. Gonzalez, C. Liu, S.-B. Wen, X. Mao, R. E. Russo, Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements, *Talanta*, 2007, **73**, 567-576
- [21] J. J. Gonzalez, C. Liu, S.-B. Wen, X. Mao, R. E. Russo, Glass particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements, *Talanta*, 2007, **73**, 577-582
- [22] M. Guillong, I. Horn, D. Günther, Capabilities of a homogenized 266 nm Nd:YAG laser ablation system for LA-ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 8-14.
- [23] M. Tanner and D. Günther, Short transient signals, a challenge for inductively coupled plasma mass spectrometry, a review, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **633**, 19-28
- [24] U. Admon, D. Donohue, H. Aigner, G. Tamborini, O. Bildstein, and M. Betti, Multiple-instrument analysis of single micron-size particles, *Microsc. Microanal.*, 2005, **11**, 1-9



# Chapitre 4 : Analyses isotopiques de particules d'uranium par LA-ICP-TOF- MS

---



## IV.1. Introduction

Il a été précédemment mis en avant l'intérêt du couplage LA-ICP-MS pour l'analyse particulaire [1-11]. Les difficultés rencontrées lors de l'utilisation d'ICP-MS à simple-collection [4, 6, 8, 11] ne se produisent plus avec un ICP-MS à multi-collection [5, 7, 10]. En effet, les signaux produits par l'ablation de particules sont courts (de l'ordre de quelques secondes voire inférieurs à la seconde) et extrêmement bruités (des variations d'intensités de plusieurs ordres de grandeurs de quelques millisecondes). De ce fait, les appareils à simple collection, qui mesurent un seul isotope à la fois, enregistrent pour chaque isotope des signaux correspondant à des fragments d'ablation différents. En effet, les temps d'intégration unitaires (*dwell times*) des instruments utilisés jusqu'à présent sont d'une durée minimale de 1 ms contrairement à la durée de mesure d'un fragment d'ablation ne dépassant pas quelques centaines de  $\mu\text{s}$  [12-14]. Ainsi, des décalages ou des pertes d'informations entre les signaux mesurés en découlent, limitant la précision des calculs des rapports isotopiques. De même, la mesure simultanée des isotopes mineurs ( $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ ) et majeurs ( $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ ) requiert un changement de configuration du détecteur qui peut engendrer un biais si la « calibration croisée » entre les différents modes de fonctionnement du détecteur n'est pas exacte.

Ainsi, l'utilisation d'un ICP-MS multi-collection semble être la solution idéale pour l'acquisition des signaux transitoires aux variations d'intensité très rapides. Or, comme nous l'avons précédemment démontré, l'utilisation de plusieurs détecteurs engendre également de nombreuses complications pour la mesure simultanée de différents isotopes. En effet, les détecteurs utilisés ne sont pas conçus pour la mesure de signaux courts dont les importantes variations d'intensité [9, 15] engendrent des décalages de temps entre le signal en entrée et le signal en sortie. Ces décalages ne sont pas identiques pour tous les détecteurs. Les signaux ne sont donc pas mesurés simultanément induisant un biais pour le calcul des rapports isotopiques. De même, il est nécessaire de rectifier le problème de fluctuation des gains entre les détecteurs inhérents à l'utilisation de plusieurs détecteurs, lors de la phase de post-traitement.

L'utilisation des instruments de type ICP-TOF-MS peut être envisagée. En effet, le système de séparation Time-of-Flight (TOF) permet la séparation des éléments selon le temps nécessaire pour qu'ils atteignent le détecteur sans que ne soit observée une perte d'informations sur les éléments présents au sein de l'échantillon. L'utilisation d'un unique détecteur pour mesurer les radionucléides évite les corrections de décalage temporel et de gains nécessaires lors des mesures en multi-collection. En outre, l'ICP-TOF-MS permet la mesure de tout le spectre de masse (du lithium au plutonium ainsi

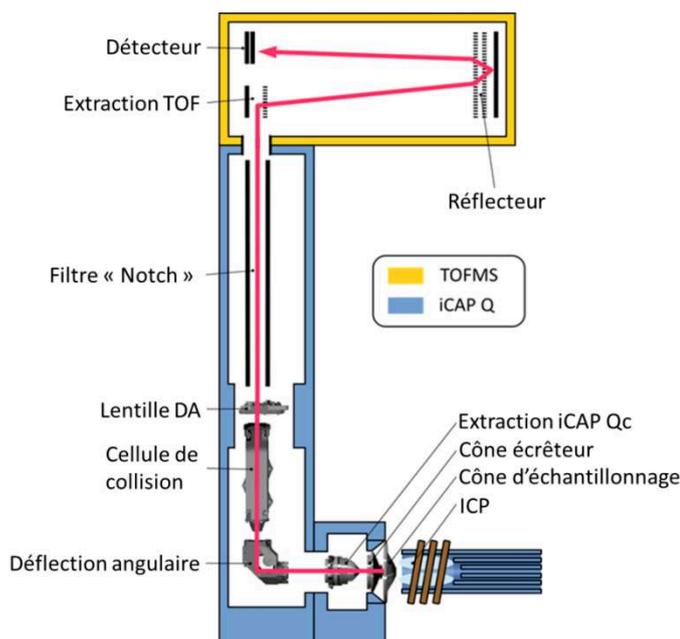
que l'ensemble des isotopes de l'uranium) dans des temps d'analyse très courts (jusqu'à 30,3  $\mu\text{s}$ ). Ainsi, l'ensemble des isotopes d'intérêt étant mesurés quasi-simultanément, il est théoriquement possible de mesurer des fragments d'ablation individuels de la particule dans l'ICP-TOF-MS. Ces données pourraient permettre de différencier les isotopies de différentes particules ablatées simultanément, mais cette possibilité devra être démontrée par des expérimentations appropriées. Enfin, les fragments d'ablation présentent des tailles variant du nanomètre à quelques dizaines voire centaines de nanomètres [16, 17] pour des temps de mesure de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{s}$  [12-14].

## IV.2. Matériels, instrumentations et méthodes

### IV.2.1. L'instrument ICP-TOF-MS

Les spectromètres de masse à temps de vols permettent de réaliser la mesure quasi-simultanée de tout le spectre de masse dans un court délai. Leur fonctionnement diffère par rapport aux autres spectromètres de masse. Pour les TOF-MS, le flux d'ions constant provenant de la source d'ions est divisé en plusieurs paquets, qui sont par la suite accélérés dans la zone d'extraction de l'instrument. Ainsi, les ions d'un même isotope subissent un décalage de temps identique qui dépend de leur masse. Tous les isotopes du spectre de masse peuvent être différenciés en fonction de leur temps d'arrivée au détecteur [18]. Depuis plusieurs années, nous pouvons observer que les TOF-MS sont couplés à des ICP afin de fournir les flux d'ions.

Lors de cette étude, le spectromètre de masse ICP-TOF-MS développé par la société ToFwerk a été utilisé (icpTOF [19]). Cet instrument résulte de la combinaison de deux appareils. Le plasma et les interfaces optiques proviennent d'un iCAP Q (ThermoFisher Scientific). Pour la phase de séparation et de la mesure, un spectromètre de masse à temps de vol (TOF) présentant une accélération orthogonale est utilisé (ToFwerk, Suisse). La Figure 35 illustre l'assemblage et le fonctionnement de ces deux parties. Le filtre « Notch » est un quadripôle à radiofréquence sur lequel peut être ajouté jusqu'à quatre radiofréquences auxiliaires afin de sélectionner et d'atténuer spécifiquement des flux d'ions à des valeurs de  $m/z$  prédéfinies. S'agissant des ions n'ayant pas été atténués par le filtre, le filtre permet de les guider et de les focaliser vers le système d'extraction [20].



**Figure 35.** Représentation schématique de l'instrument icpTOF. Le trajet des ions est indiqué en rouge. Les ions sont d'abord extraits de l'interface iCAP Qc, puis déviés à 90° afin d'éliminer les éléments neutres du faisceau d'ions [20].

L'analyseur TOF offre un pouvoir de résolution en masse plus important qu'à partir d'instruments quadripolaires, le plus souvent avec un rapport de 3000 (la résolution est définie par le rapport  $\Delta m/m$  où  $\Delta m$  est la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM) de masse  $m$ ) pour l'uranium, sans qu'il n'y ait de compromis à faire de nature à dégrader la sensibilité. Cette définition représente un pouvoir de résolution peu affecté par la largeur et la forme de la base des pics des éléments d'intérêts. Toutefois, les pics observés par TOF-MS ont tendance à présenter des traînes importantes sur les masses adjacentes sur l'ensemble du spectre de masse. La forme de pic déformée (illustrée plus précisément dans le paragraphe IV.3.1) est principalement liée à une erreur dans les temps de trajets apportée par le demi-tour du flux d'ions, entraînant une dispersion des ions dans le tube de vol, intrinsèque à la spectrométrie de masse TOF [20]. Par conséquent, une augmentation du bruit de fond pour les masses adjacentes à un pic de forte intensité est observée.

Le système TOF est équipé d'un seul détecteur à galette de microcanaux (*Micro Channel Plate MCP*) permettant d'obtenir une gamme de linéarité dynamique de sept ordres de grandeur. Ce détecteur est composé d'environ  $10^6$  channeltrons miniatures parallèles les uns par rapport aux autres. Un channeltron est un tube de verre comportant des emplacements successifs aux extrémités duquel une différence de potentiel est appliquée, le tube est revêtu à l'intérieur d'un oxyde semi-conducteur [21]. Ainsi, plus de 40000 données sont collectées pour l'ensemble du spectre de masse et ce à chaque

extraction TOF (d'une durée de 30  $\mu\text{s}$ ). Le système d'acquisition de données de l'icpTOF est fondé sur un convertisseur analogique-à-digital rapide (ADC). L'ADC permet une acquisition des données en parallèle et en continu à une vitesse maximale de 1000 spectres. $\text{s}^{-1}$ . Lorsqu'une résolution temporelle supérieure est nécessaire (au maximum 33000 spectres. $\text{s}^{-1}$ ), un mode d'acquisition par segments est disponible. Ce mode induit l'acquisition des données sur des segments temporels discontinus avec une durée d'inactivité connue entre chaque segment. Pour des signaux courts et transitoires présentant une durée et une fréquence d'apparition connues, tels que ceux générés par l'ablation laser de particules d'uranium individuelles, un déclencheur interne au logiciel peut être utilisé pour l'acquisition des données. Ainsi, un cycle de mesure contenant le signal d'une particule, est enregistré si le signal associé à l'isotope  $^{238}\text{U}$  est supérieur à une intensité seuil définie par l'utilisateur (dans le cas présent entre 3 et 10 ions). La durée typique du signal produit par l'ablation d'une particule d'uranium ablatée est inférieure d'environ 200 ms avec la cellule d'ablation à rinçage rapide utilisée. L'acquisition par segment avec un déclencheur interne a donc été utilisée. Ainsi, le nombre de points enregistrés avant et après ablation de la particule a été réduit, induisant de ce fait la réduction de la taille des fichiers de données.

Lorsque des conditions optimales sont réunies, c'est-à-dire, lorsqu'une ablation continue est effectuée sur un matériau homogène, des limites de détection de l'ordre de quelques  $\text{ng.g}^{-1}$  sont obtenues avec le couplage ablation laser icpTOF pour les éléments présentant des sensibilités optimales. Nous pouvons considérer qu'une limite de détection de  $4 \text{ ng.g}^{-1}$  dans le cas de l'uranium pourrait être atteinte. Les limites de détection sont accrues d'environ un facteur 2 dans le cadre d'une analyse en profondeur sur un même matériau. Ainsi, pour l'uranium, cette augmentation correspond à une limite de  $9 \text{ ng.g}^{-1}$  [22].

Cependant, lors de l'analyse individuelle d'une particule d'uranium, cet instrument présente trois inconvénients majeurs qu'il convient de souligner :

- la sensibilité en abondance représente seulement  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  sur les masses adjacentes (soit le rapport du signal net aux masses  $m-1$  et  $m+1$  par rapport à celle à  $m$ ) entraînant une traîne de pic significative des deux côtés du pic associé à l'isotope  $^{238}\text{U}$  [20]. Ainsi, une augmentation du bruit de fond est observée pour les isotopes mineurs de l'uranium par rapport à la mesure en l'absence du pic associé à l'isotope  $^{238}\text{U}$ . Afin d'éviter que ce biais spécifique à l'échantillon n'interfère sur le calcul des rapports isotopiques, une évaluation précise du bruit de fond est nécessaire préalablement à sa soustraction ;

- la gamme de linéarité dynamique du détecteur est limitée à  $\sim 3 \times 10^7$  coups. $s^{-1}$ . Or, les signaux pour l'isotope  $^{238}\text{U}$  de particules d'uranium mesurés par LA-ICP-MS peuvent atteindre jusqu'à  $10^8$  coups. $s^{-1}$  [4, 6, 8, 10]. De même, la détection précise des isotopes mineurs de l'uranium (au moins trois ordres de grandeur inférieurs à l'isotope  $^{238}\text{U}$  selon l'enrichissement) nécessite que les signaux présentent de plus fortes intensités ;
- l'icpTOF est moins sensible que les autres techniques d'ICP-MS utilisées jusqu'à présent pour l'analyse particulaire par LA-ICP-MS. Le mode d'introduction classique (nébulisation pneumatique sans couplage avec l'ablation laser et sans système désolvateur améliorant la sensibilité) induit une sensibilité amoindrie d'un facteur 4 à 6 de l'icpTOF pour un seul isotope par rapport à celle relevée pour l'ICP-MS-quadripolaire 'iCAP Q'. En effet, une sensibilité d'environ  $0,5 \times 10^4$  coups. $s^{-1}$  par  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  est atteinte dans l'hypothèse d'une optimisation pour tous les rapports ( $m/z$ ) [20] ou de  $10^5$  coups. $s^{-1}$  par  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  si la sensibilité est optimisée seulement pour l'isotope  $^{238}\text{U}$ . Les rapports publiés portant sur l'analyse de particules d'uranium par LA-ICP-MS et exposant les efficacités de mesure globales (définies comme le rapport entre le nombre d'ions d'uranium mesurés divisé par le nombre d'ions introduits dans le plasma) sont peu nombreux [4, 5, 8]. Néanmoins, les données publiées mesurées à l'aide d'un appareil ICP-MS quadripolaire sont comparables à celles obtenues avec un icpTOF, en considérant qu'un mode d'introduction classique a été utilisé (i.e. voisines de 0,01 %). Dans le cadre de ce travail, l'utilisation d'un ns-UV-LA couplé à un ICP-MS/MC en mode plasma « humide » permet d'obtenir un rendement d'ablation d'environ 2,75 % pour les particules d'uranium. Contrairement aux instruments à mesure séquentielle dont le nombre de coups collectés pour chaque isotope pendant l'analyse d'une particule d'uranium ne correspond qu'à une fraction de la durée totale de mesure (la durée étant répartie sur deux à quatre isotopes de l'uranium), et comme pour les mesures par ICP-MS/MC, l'icpTOF intègre le nombre de coups enregistrés pour chaque isotope sur la totalité de la durée de mesure. Ainsi, ces mesures ne dépendent pas du nombre d'isotopes mesurés.

### IV.2.2. Le système d'ablation laser

Le système d'ablation laser est différent de celui utilisé dans le reste de ce travail. En effet, l'étude a été effectuée dans les laboratoires de la société TOFWERK qui ne disposent pas des mêmes équipements que le laboratoire du CEA de Bruyères—Châtel. Le système d'ablation utilisé comprend

un laser Analyte G2 193 nm ArF\* excimer (Teledyne CETAC Technologies Inc., Omaha, NE, USA) ainsi qu'une cellule d'ablation à double-volume HelEx et dispose d'une interface ARIS (« Aerosol Rapid Introduction System »). Cette interface ARIS est installée entre la cellule et l'ICP diminuant la dispersion de l'aérosol (la durée des signaux en « single shot » est inférieure à 20 ms) [23] et améliorant le débit global ainsi que le rapport entre le signal et le bruit [24]. Ainsi, les conditions opératoires du système d'ablation laser, utilisées au cours de cette étude sont les suivantes : fréquence de tir de 10 Hz, diamètre de la zone ablatée de 15  $\mu\text{m}$  et fluence du laser de 2  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La durée d'intégration des cycles de mesure de l'icpTOF était de 1,8 ms, chaque cycle correspondant à la moyenne de 60 acquisitions de 30,3  $\mu\text{s}$ .

### IV.2.3. Echantillons analysés

Les échantillons ont été préparés selon le protocole décrit dans le [chapitre II](#). Tous les dépôts ont été réalisés sur des disques de polycarbonate. Les particules analysées provenaient de trois matériaux de référence (CRM) certifiés pour la composition isotopique de l'uranium par le Bureau National des Standards (NBS, USA) :

- NBS U500, matériau fortement enrichi en uranium (HEU) avec  $\sim 50\%$  de  $^{235}\text{U}$  ;
- NBS U010, matériau faiblement enrichi en uranium (LEU) avec  $\sim 1\%$  de  $^{235}\text{U}$  ;
- NBS U005, matériau appauvri en uranium (DU) avec  $\sim 0,5\%$  de  $^{235}\text{U}$ .

De même, les particules provenant d'un matériau de référence de type concentré minier nommé « Bolet » (CETAMA, Marcoule, France), certifié pour la concentration de quelques impuretés élémentaires, ont été analysées. Toutefois, ce concentré minier n'est pas certifié par rapport à la composition isotopique en l'uranium. Il s'agit d'uranium naturel (NU) dont les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ont été précédemment mesurés au sein du laboratoire à l'aide de la technique de la spectrométrie de masse à thermo-ionisation - TIMS. De plus, ce matériau ne contient pas l'isotope  $^{236}\text{U}$  à un niveau mesurable par ICP-MS ( $^{236}\text{U}/^{238}\text{U} < 10^{-10}$ ). Les rapports isotopiques exacts ou attendus des matériaux analysés sont fournis dans le [Tableau 22](#). Enfin, un « échantillon mixte » a été préparé en mélangeant des particules provenant des matériaux certifiés NBS U010 et U500. L'objectif de cette analyse découle de la volonté de démontrer la capacité de la technique icpTOF à discriminer les particules issues de deux matériaux qui présentent des compositions isotopiques distinctes lorsqu'elles sont déposées sur un disque identique. Les distributions en taille des particules de ces

matériaux sont inconnues, toutefois des observations MEB ont montré que la majeure partie des particules ont une taille proche de 1 µm.

Par ailleurs, dans le cadre des échantillons « réels », le nombre de particules d'uranium est très faible par rapport à l'effectif des particules de poussières environnementales. Par conséquent, les particules d'uranium doivent être préalablement localisées grâce à la méthode des traces de fission ou par MEB puis relocalisées dans la cellule d'ablation à l'aide de marqueurs appropriés [4, 6, 8]. Lors de cette étude, aucun échantillon de ce type n'a été analysé. En effet, les disques de dépôt contiennent uniquement des particules d'uranium contenant soit une seule composition isotopique soit un mélange de deux compositions. L'ablation laser a été réalisée sans qu'il ne soit nécessaire d'établir une pré-localisation, sur des particules suffisamment importantes pour être visibles par le microscope optique du système d'ablation laser (de diamètre supérieur à 0,7 µm, généralement de l'ordre de 1 µm). Les particules ont été analysées dans l'ordre suivant : U005 (29 particules), Bolet (30 particules), U010 (20 particules), U500 (16 particules), mixte (soit le mélange de particules de U010 et de U500), et U005 (11 particules).

**Tableau 22.** Rapports isotopiques certifiés pour les échantillons NBS U500, NBS U010 et NBS U005 et rapports isotopiques attendus pour le concentré minier « Bolet ». Les incertitudes reportées correspondent aux incertitudes étendues (niveau de confiance de 95%).

Matériaux	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
<b>NBS U050</b>	$0,052784 \pm 0,000053$	$(2,94 \pm 0,11) \times 10^{-4}$	$(5,06 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
<b>NBS U010</b>	$0,01014 \pm 0,00001$	$(5,46 \pm 0,05) \times 10^{-5}$	$(6,88 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
<b>NBS U005</b>	$(4,919 \pm 0,003) \times 10^{-3}$	$(2,19 \pm 0,02) \times 10^{-5}$	$(4,68 \pm 0,03) \times 10^{-5}$
<b>« Bolet » UOC</b>	$7,255 \times 10^{-3}$	$\sim 5,5 \times 10^{-5}$	$< 10^{-8}$

#### IV.2.4. Calcul des rapports isotopiques

Afin d'évaluer les performances du couplage LA-icpTOF pour la mesure de rapports isotopiques, les critères suivants ont été appliqués :

- i) la justesse par rapport à la valeur certifiée ou attendue ;
- ii) « l'incertitude-type (PI) » : l'erreur-type des cycles de mesure pour une seule particule ;
- iii) « l'écart-type de reproductibilité (PE) » : la reproductibilité des rapports isotopiques mesurés pour différentes particules provenant d'un même CRM ou échantillon.

Les calculs des rapports isotopiques ont été réalisés selon les deux méthodes présentées dans le chapitre II : l'intégration pondérée (WI) et la régression linéaire (LRS). Les rapports isotopiques ont été seulement corrigés du biais de masse, selon la loi linéaire :

$$R_{A/B,c} = R_{A/B,m} \times (1 - n_{B-A} \times \delta) \quad (23)$$

Où  $R_{A/B,c}$  est le rapport isotopique corrigé entre les isotopes A et B,  $R_{A/B,m}$ , le rapport isotopique mesuré,  $n_{B-A}$ , la différence en masse entre les isotopes B et A et  $\delta$ , le facteur de correction du biais de masse par unité de masse atomique. Le bruit de fond, la traîne de pic ainsi que les hydrures de  $^{235}\text{U}$  (principalement pour le rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ont été jugés comme négligeables et n'ont pas été pris en compte dans cette étude (Cf. paragraphe IV.3.1). Les incertitudes-types associées aux rapports isotopiques  $R_{A/B,c}$  ont été calculées comme suit :

$$u(R_{A/B,c}) = \sqrt{[(1 - n_{B-A} \times \delta) \times u(R_{A/B,m})]^2 + [n_{B-A} \times R_{A/B,m} \times u(\delta)]^2} \quad (24)$$

Finalement, le facteur de correction du biais de masse  $\delta$  a été mesuré à l'aide du rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  associé aux particules NBS U500 (il s'agit du rapport le plus reproductible parmi ceux déterminés). Le facteur de correction a été calculé selon la loi linéaire :

$$\delta = \frac{1}{3} \times \left( \frac{\bar{R}_{235/238,m,U500}}{R_{235/238,c,U500}} - 1 \right) \quad (25)$$

Où  $R_{235/238,c,U500}$  représente le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  certifié du matériau NBS U500 et  $\bar{R}_{235/238,m,U500}$ , le rapport isotopique moyen mesuré pour  $p$  particules du matériau NBS U500.

L'incertitude type associée a été calculée comme suit :

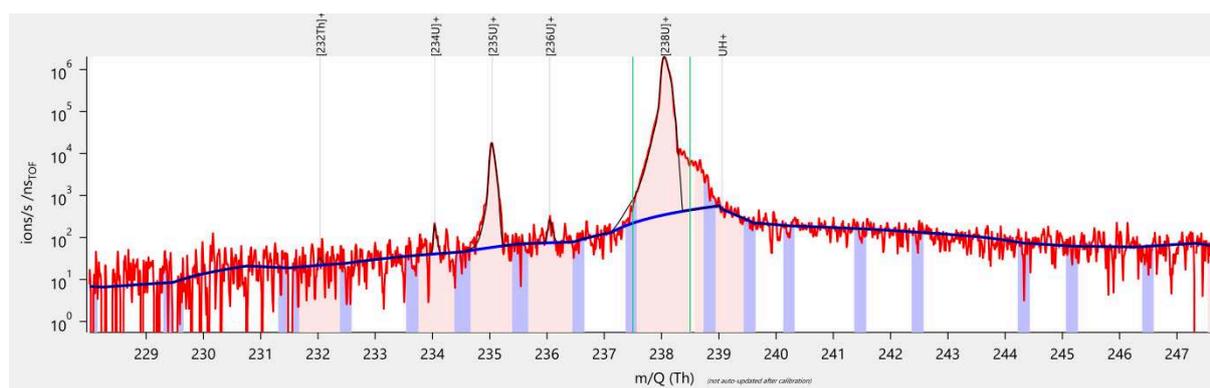
$$u(\delta) = \frac{\delta}{3} \times \sqrt{\frac{1}{p} \times \left( \frac{\sigma(\bar{R}_{235/238,m,U500})}{\bar{R}_{235/238,m,U500}} \right)^2 + \left( \frac{u(R_{235/238,c,U500})}{R_{235/238,c,U500}} \right)^2} \quad (26)$$

Où  $\sigma(\bar{R}_{235/238,m,U500})$  représente l'écart-type associé aux rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés pour les particules de NBS U500 et  $u(R_{235/238,c,U500})$ , l'incertitude sur le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  pour l'échantillon NBS U500.

## IV.3. Résultats et discussions

### IV.3.1. Soustraction du bruit de fond

L'instrument icpTOF présentant une traîne de pic plus importante que les autres spectromètres de masse, il a été nécessaire de la modéliser précisément et de la soustraire à la ligne de base associée au pic de  $^{238}\text{U}$  pour les signaux associés aux isotopes  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ . L'étape de traitement à l'issue de l'acquisition a été réalisée grâce au logiciel Tofware (version 2.5.10) [25] qui fonctionne dans un environnement Igor Pro (Wave-metrics, OR, USA). La modélisation de la ligne de base s'approprie l'algorithme décrit par Hendriks et al. [20]. L'interpolation linéaire a été appliquée entre chaque pic prédéfini selon l'estimation statistique du spectre de masse sur les côtés des masses inférieures et supérieures selon ce pic. Le spectre de masse moyenné d'une particule d'uranium (durée du signal inférieure à 500 ms) est représenté sur la Figure 36.



**Figure 36.** Spectre de masse moyenné ( $228 < m/z < 248$ ) d'une particule d'uranium. La ligne bleue correspond à la ligne de base interpolée entre le bruit de fond des différentes régions représentées par les barres verticales bleues. Les signaux des isotopes de l'uranium sont calculés par intégration du pic après soustraction de la ligne bleue. Les aires intégrées sont représentées en rose. Les pics associés aux ions  $^{234}\text{U}^+$  et  $^{236}\text{U}^+$  sont à peine détectables dans cet exemple.

Les autres sources de bruit de fond (dont le signal provenant du support, etc.) sont considérées comme négligeables. Le bruit de fond « électronique » enregistré avant et après l'arrivée des fragments n'est pas significativement différent de zéro suggérant l'absence d'effet mémoire au sein du système d'introduction. La correction de la traîne de pic de l'icpTOF engendre une estimation de la limite de détection pour la mesure des signaux au rapport  $m/z$  de l'isotope  $^{236}\text{U}$  pour l'échantillon CRM Bolet (correspondant à la somme de la traîne du pic de  $^{238}\text{U}$  à  $m-2$  et de l'hydrure  $^{235}\text{UH}$ ). En moyenne,

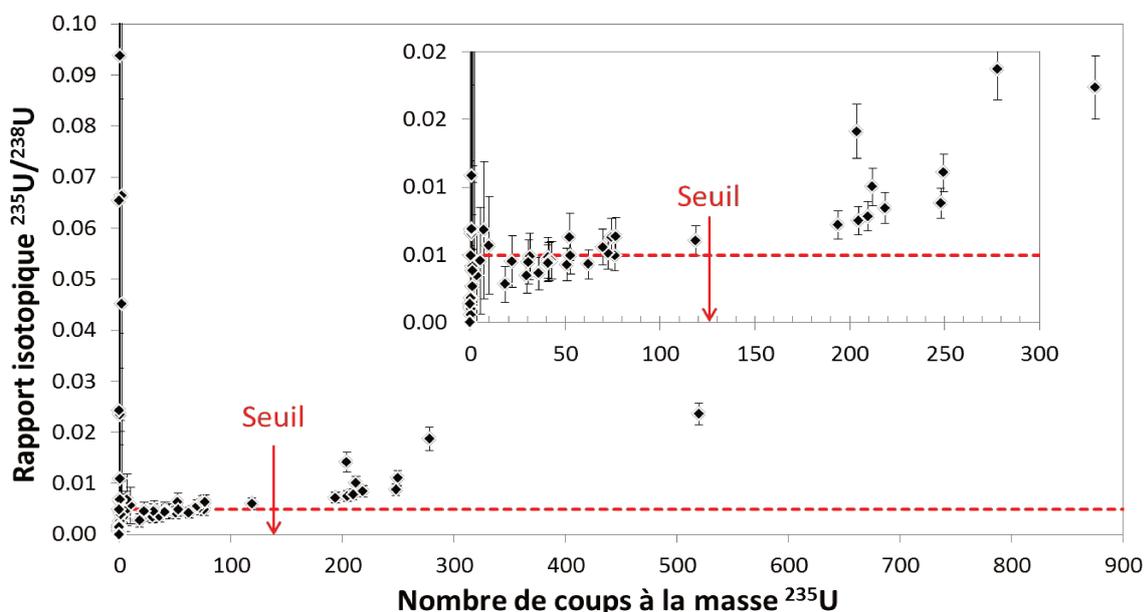
pour les 20 particules analysées, ce signal n'est pas significativement différent de zéro. Ainsi, en considérant la valeur de signal intégré pour l'isotope  $^{238}\text{U}$ , il a été possible de déterminer que la limite de détection associée aux deux contributions ( $^{235}\text{UH}$  et traîne de pic de  $^{238}\text{U}$  pour l'uranium naturel) au rapport  $m/z$  du  $^{236}\text{U}$  est de  $1,1 \times 10^{-7}$ . De même, cette analyse permet de déduire que le rapport  $\text{UH}/\text{U}$  est inférieur à  $1,6 \times 10^{-5}$ . Ainsi, ces contributions au signal enregistré pour le rapport  $m/z = 236$  peuvent être qualifiées de négligeables pour les autres compositions isotopiques proches de celle de l'uranium naturel (à savoir pour les matériaux U005 et U010 pour lesquels le rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  est supérieur à  $10^{-5}$ , cf. [Tableau 22](#)). Dans le cas de l'échantillon NBS U500, il est envisageable que la contribution liée à la formation de  $^{235}\text{UH}$  soit plus importante que pour les autres matériaux car le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  pour ce CRM est très élevé (environ 1). Cependant, le rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  est aussi élevé ( $\sim 1,5 \times 10^{-3}$ ) ce qui suggère que la contribution des hydrures  $^{235}\text{UH}$  demeure relativement faible (i.e. inférieure à 1 % du signal attendu au rapport  $m/z$  de  $^{236}\text{U}$ ). Ainsi, même dans ce cas-là, la contribution des hydrures sera considérée comme négligeable.

### IV.3.2. Linéarité du détecteur et seuil aux grands taux de comptage

Plusieurs auteurs [4, 6, 8, 9, 10] ont observé que les signaux produits lors de l'analyse de particules micrométriques par LA-ICP-TOF-MS sont très courts (ici moins d'une seconde grâce à la cellule d'ablation à rinçage rapide) et présentent de fortes variations d'intensité. De plus, le détecteur de l'icpTOF présente une gamme de linéarité limitée à  $\sim 3 \times 10^7$  coups. $\text{s}^{-1}$  équivalent à  $\sim 5 \times 10^4$  coups pour chaque cycle de mesure de 1,8 ms. Cette limite est stable et ne dépend pas de la concentration des éléments d'intérêts au sein de l'échantillon analysé.

Ainsi, une limite plus basse et variable est observée pour le signal de l'uranium. En effet, si une quantité significative d'éléments différents de l'uranium (tels que le plomb ou le thorium) sont présents au sein de la zone ablatée, ils contribuent au nombre total d'ions détectés, et de fait, diminuent le seuil à partir duquel le signal de l'uranium n'est plus linéaire. L'isotope  $^{238}\text{U}$  est le plus impacté par cette limitation pour les matériaux U005, U010 et Bolet tandis que, dans le cas des particules d'U500, les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  sont affectés de manière identique puisqu'ils présentent la même abondance isotopique. Ainsi, ce seuil doit être défini pour chaque particule en vérifiant le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  selon le nombre de coups de l'isotope  $^{235}\text{U}$  (supposé non affecté car très inférieur à la limite supérieure de la gamme de linéarité du détecteur) pour tous les cycles de mesure. L'exemple présenté sur la [Figure 37](#) montre que les rapports calculés pour les cycles de mesures

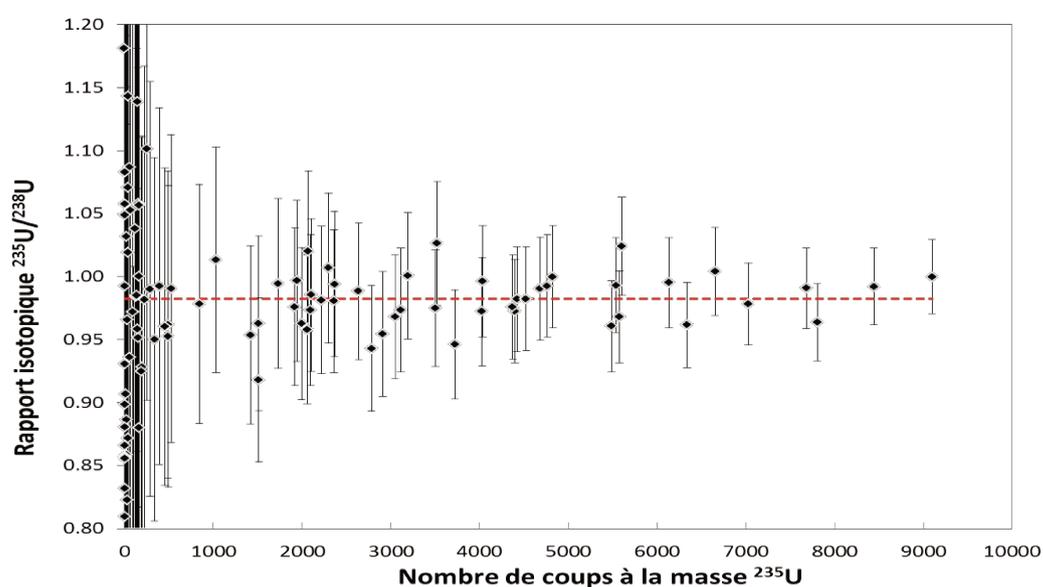
associés aux plus faibles nombres de coups en  $^{235}\text{U}$  présentent une bonne cohérence entre eux aux incertitudes statistiques près. Cependant, lorsque le nombre de coups est supérieur à une valeur donnée (nommée « seuil » par la suite), les rapports isotopiques divergent fortement de ceux calculés pour les cycles de mesure associés à des nombres de coups en  $^{235}\text{U}$  inférieurs à cette valeur seuil. Ainsi, le seuil correspond au nombre maximal de coups au-dessus duquel les rapports isotopiques correspondants ne sont plus en accord avec ceux obtenus pour des taux de comptages inférieurs indépendamment de la valeur attendue. La valeur du seuil est fixée arbitrairement selon la comparaison réalisée entre les valeurs des rapports isotopiques et les incertitudes associées avec la valeur moyenne des rapports isotopiques obtenus pour de plus faibles taux de comptage. Ainsi, le seuil est considéré comme égal au cycle point de mesure pour lequel les incertitudes recourent cette valeur moyenne (le point de mesure seuil est pris en considération pour les calculs des rapports isotopiques finaux).



**Figure 37.** Rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  obtenus pour tous les cycles de mesures d'une particule de NBS U005 en fonction du nombre correspondant de coups détectés pour l'isotope  $^{235}\text{U}$ . La ligne rouge en pointillés représente le rapport moyen observé pour les cycles présentant les plus faibles nombres de coups. Le seuil (représenté par une flèche rouge) correspond au nombre de coups au-dessus duquel le rapport isotopiques diverge significativement de la valeur moyenne (ici  $\sim 125$  coups de  $^{235}\text{U}$  ce qui correspond dans cet exemple à  $\sim 2,5 \times 10^4$  coups de  $^{238}\text{U}$ ).

S'agissant des plus petites particules, l'ensemble des cycles sont pris en considération car les taux de comptage correspondants sont inférieurs au seuil (le détecteur se situe dans sa gamme de

linéarité pour l'ensemble des cycles de mesures). Néanmoins, pour la majeure partie des particules, les cycles de mesures présentant les plus forts taux de comptage ne sont pas considérés. Les pourcentages de signaux mesurés pour  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  puis utilisés lors du calcul des rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont de 30 %, 45 %, et 14 % pour les particules de U005, de Bolet et de U010. Ainsi, la limitation de la gamme dynamique du détecteur dégrade significativement la précision potentiellement atteignable pour les mesures du rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Il est également important de souligner que le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  des particules de NBS U500 n'est pas affecté par ce phénomène car les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  présentent des abondances isotopiques similaires (cf. Figure 38). Ainsi, l'ensemble des cycles de mesures ont été pris en considération pour le calcul des rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  dans le cas des particules de NBS U500.



**Figure 38.** Rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  obtenus pour tous les cycles de mesures d'une particule de NBS U500 en fonction des nombres correspondants de coups détectés pour l'isotope  $^{235}\text{U}$ . La ligne rouge en pointillés est le rapport calculé par la méthode WI. Aucun écart significatif par rapport au rapport isotopique calculé n'est visible pour ceux correspondant aux nombres de coups de  $^{235}\text{U}$  les plus élevés (les deux signaux  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  sont théoriquement saturés, quelques centaines de coups).

Concernant les rapports isotopiques associés aux isotopes mineurs de l'uranium, à savoir  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ , tous les cycles de mesure doivent être considérés, notamment les cycles représentant les signaux les plus intenses y compris si les rapports isotopes  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  associés sont susceptibles d'être biaisés en raison de la limitation de la gamme dynamique. En effet, ces cycles permettent, contrairement aux autres cycles, de détecter les signaux associés aux isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ .

Afin de contourner cet écueil, les rapports isotopiques associés aux isotopes mineurs ( $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ ) sont préalablement calculés par rapport à l'isotope  $^{235}\text{U}$  en utilisant tous les cycles de mesures (car le taux de comptage de  $^{235}\text{U}$  n'apparaît pas en dehors de la gamme de linéarité du détecteur) et ensuite multipliés par le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  (calculé avec les cycles en-dessous du seuil) afin d'accéder aux rapports relatifs à l'isotope  $^{238}\text{U}$ . Ainsi, tous les cycles de mesure, incluant les plus intenses, ont été utilisés pour le calcul des rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Néanmoins, il apparaît que les incertitudes-types associées aux rapports isotopiques mineurs sont légèrement augmentées par la prise en considération de l'incertitude sur le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Les incertitudes-types sont calculées par combinaison quadratique des incertitudes sur les rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$  ou  $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

### IV.3.3. Résultats obtenus pour les rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ des CRM

L'ablation laser a été uniquement exercée sur des particules reconnues visuellement à partir du microscope optique du système laser, c'est-à-dire d'une taille supérieure à environ  $0,7\ \mu\text{m}$ . Des signaux suffisamment importants ont été obtenus aux rapports  $m/z$  des isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  pour toutes les zones analysées, avec des écarts importants en termes de nombre de coups intégrés entre particules ( $\sim 2 \times 10^4$  à  $\sim 5 \times 10^6$ ). Les valeurs moyennes, maximales et minimales des nombres de coups totaux sont résumées dans le [Tableau 23](#) pour l'ensemble des matériaux étudiés. Dans le cadre des particules de NBS U005 et de NBS U010, une variabilité particulièrement importante a été constatée avec un rapport d'environ 110 entre les signaux intégrés les plus forts et les plus faibles. Théoriquement, cette différence correspond à un facteur d'environ 5 en termes de diamètre de sphère équivalent. Au contraire, les signaux mesurés pour les particules de Bolet et de NBS U500 apparaissent significativement plus homogènes car les rapports entre les signaux intégrés les plus importants et les plus faibles atteignent respectivement une valeur d'environ 4 et 5. Toutefois, il est nécessaire de souligner que certaines particules repérées à l'aide du microscope optique et ciblées ne correspondent probablement pas à des particules d'uranium, mais à des particules quelconques provenant de contaminations déposées accidentellement sur le disque. En effet, cette contamination peut survenir lors de l'étape de préparation. Les particules sont alors piégées dans la couche de collodion. Elle peut aussi intervenir à la suite de cette étape, conduisant au dépôt des particules au-dessus de la couche de collodion. Le cas échéant, les signaux enregistrés peuvent être dus à des particules d'uranium trop petites pour être observées à partir de l'optique du système d'ablation laser (dimensions inférieures à

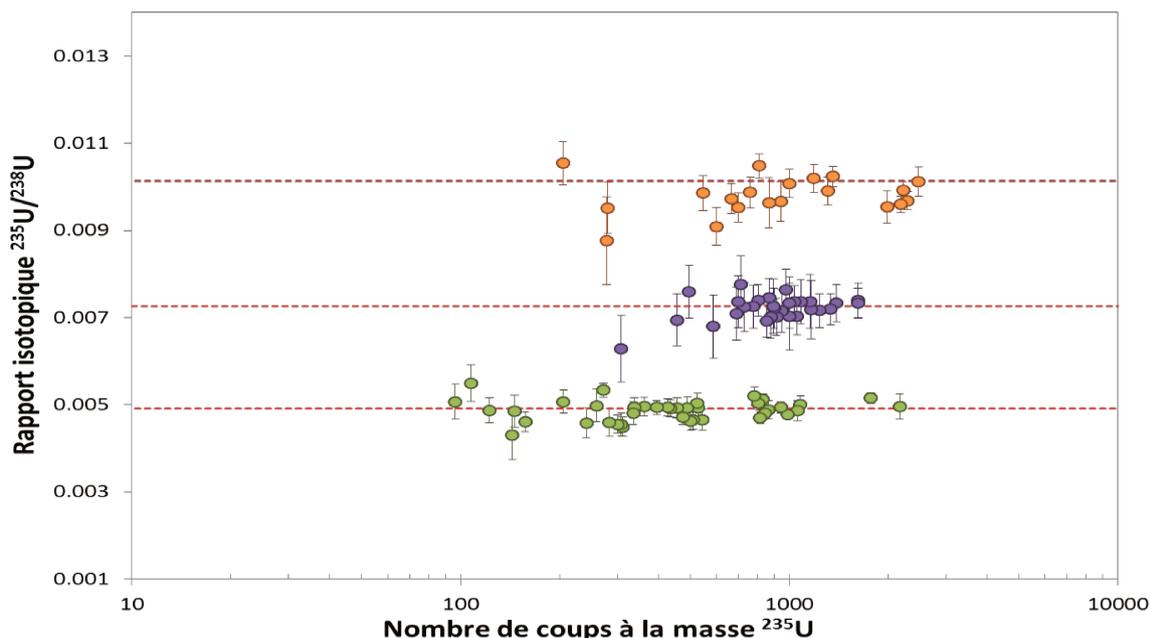
0,7 µm). Ainsi, il n'est pas envisageable d'exclure totalement l'analyse simultanée de deux particules ou plus (l'une d'entre elles étant suffisamment volumineuse pour être visible à l'aide du microscope optique) localisées dans la zone d'ablation. Durant cette étude, nous considérerons que chaque zone ablatée ne contient qu'une seule particule.

**Tableau 23.** Valeurs moyennes, maximales et minimales du nombre de coups intégrés mesurés dans le cadre des particules des CRM isotopiques NBS U005, U010, U500 et du matériau de référence CETAMA « Bolet ».

Matériau de référence	U005	Bolet	U010	U500
Nombre de particules analysées	40	30	20	16
Nombre de coups moyen	$3,8 \times 10^5$	$3,1 \times 10^5$	$8,1 \times 10^5$	$5,6 \times 10^5$
Nombre de coups maximal	$2,1 \times 10^6$	$5,5 \times 10^5$	$5,0 \times 10^6$	$9,4 \times 10^5$
Nombre de coups minimal	$1,9 \times 10^4$	$1,3 \times 10^5$	$4,2 \times 10^4$	$1,8 \times 10^5$
Rapport $N_{\max}/N_{\min}$	108	4	118	5

#### IV.3.3.a. Précisions internes et externes

Les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  calculés à l'aide de la méthode WI, pour toutes les particules de tous les matériaux de référence et les incertitudes-types associées ( $k = 1$ ), sont exposés sur la Figure 39 en fonction du nombre de coups intégrés pour l'isotope  $^{235}\text{U}$ . Les cas échéants, les incertitudes-types et les écarts à la justesse diminuent lorsque ce nombre de coups intégrés augmente. Néanmoins, les rapports isotopiques mesurés pour  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  restent en accord avec les rapports isotopiques de référence y compris pour les nombres de coups les plus faibles. D'une part, bien que les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  obtenus pour les échantillons NBS U005, Bolet et NBS U010 soient relativement proches, ils peuvent être facilement discriminés et identifiés. D'autre part, les incertitudes-types relatives associées aux rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  pour les particules de NBS U500 sont nettement inférieures à celles obtenues pour les autres CRM, le nombre de coups totaux considérés étant de deux ordres de grandeur supérieurs à ceux obtenus avec les autres CRM. Il est observé l'existence d'un biais significatif ( $\sim 2\%$ ) entre les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés et le rapport isotopique certifié pour les particules de NBS U500. Ainsi, il a été considéré que ce biais était exclusivement lié au biais de masse entre les deux isotopes. Ce dernier a été utilisé pour la correction de biais de masse pour tous les autres rapports isotopiques et matériaux.



**Figure 39.** Rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés pour les particules des matériaux de références (NBS U005 : cercles verts, Bolet : cercles violets, et NBS U010 : cercles oranges) en fonction du nombre de coups de  $^{235}\text{U}$  considéré pour le calcul des rapports isotopiques. Les lignes rouges en pointillés correspondent aux rapports isotopiques de référence. Tous les résultats sont corrigés du biais de masse.

Les incertitudes-types relatives, les écarts-types de reproductibilité relatives ainsi que les écarts à la justesse relatifs associés aux rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  pour tous les CRM et calculés selon les deux méthodes (WI et LRS) sont exposés par le Tableau 24. Les incertitudes-types calculées selon la loi de Poisson (LP) qui considère une erreur purement statistique (sous-entendant qu'il n'existe aucune autre source de bruit de fond que l'aléa statistique) sont également présentées. Les incertitudes-types de la loi de Poisson ont été calculées selon :

$$\frac{u(R_{A/B, \text{Poisson}})}{R_{A/B, \text{Poisson}}} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n n_{A,i}} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n n_{B,i}}} \quad (27)$$

Où A et B sont respectivement les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  et  $n_{A,i}$  et  $n_{B,i}$  les nombres de coups pour l'itération i.

**Tableau 24.** Comparaison des résultats<sup>1</sup> obtenus pour les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés pour les matériaux de références NBS U005, U010, U500 et CETAMA Bolet, en utilisant les deux méthodes de calculs (WI et LRS). Les biais sont calculés pour les rapports isotopiques corrigés du biais de masse.

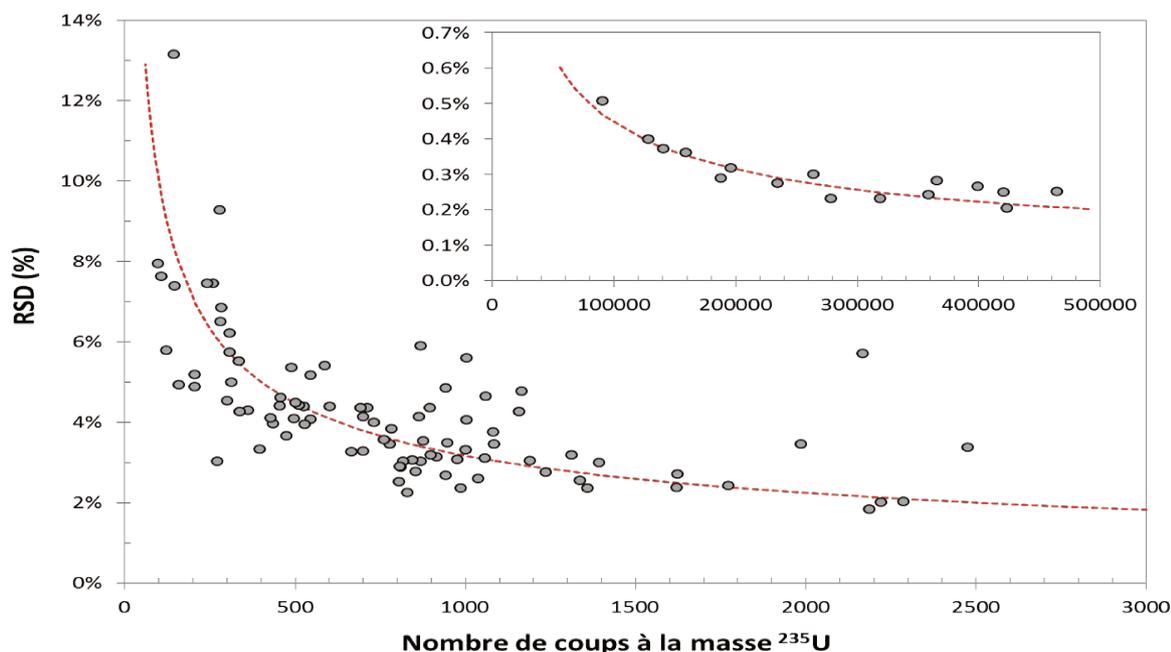
Matériaux de références	NBS U005			CETAMA Bolet			NBS U010			NBS U500		
	WI	LRS	LP	WI	LRS	LP	WI	LRS	LP	WI	LRS	LP
Nombre de particules	40			30			20			16		
Méthode de calcul	WI	LRS	LP	WI	LRS	LP	WI	LRS	LP	WI	LRS	LP
<b>Moyenne rel. PI (%)</b>	<b>4,9</b>	<b>2,9</b>	<b>5,2</b>	<b>3,7</b>	<b>2,1</b>	<b>3,4</b>	<b>3,9</b>	<b>2,1</b>	<b>3,6</b>	<b>0,30</b>	<b>0,19</b>	<b>0,29</b>
PI inférieure rel. (%)	2,3	1,3	2,2	2,4	1,4	2,5	1,8	1,0	2,0	0,21	0,14	0,21
PI supérieure rel. (%)	13,2	8,4	10,2	6,2	4,2	5,7	9,3	3,1	7,0	0,40	0,26	0,39
Moyenne « Top 10 » PI rel. (%)	2,9	1,5	3,1	2,7	1,6	2,8	2,7	1,7	2,6	0,25	0,16	0,24
<b>PE rel., toutes les particules (%)</b>	<b>4,9</b>	<b>7,1</b>	--	<b>3,9</b>	<b>5,8</b>	--	<b>4,4</b>	<b>4,4</b>	--	<b>0,43</b>	<b>0,53</b>	--
PE rel. « Top 10 » particules (%)	4,2	2,5	--	2,7	4,2	--	2,6	4,1	--	0,41	0,35	--
<b>Ecart rel. (%)</b>	<b>-1,0</b>	<b>+0,4</b>	--	<b>-0,6</b>	<b>+1,4</b>	--	<b>-1,2</b>	<b>+0,7</b>	--	--	--	--

Plusieurs conclusions peuvent être déduites des résultats précédemment exposés :

- les incertitudes-types moyennes calculées avec la méthode WI et la loi de Poisson sont très proches (en moyenne les incertitudes-types de la méthode WI sont légèrement supérieures à celles de la loi de Poisson), ce qui montre que l'erreur statistique constitue la principale source d'erreur pour la mesure du rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  avec le couplage ablation laser - icpTOF. Ainsi, les influences des autres sources d'erreurs possibles (instabilité du plasma, fluctuation du bruit de fond, variation du fractionnement isotopique, etc.) peuvent être qualifiées de négligeables par rapport à l'erreur statistique. Pour illustrer ce bon accord entre les incertitudes internes calculées avec la méthode WI et la loi de Poisson (calculs présentés au sein du chapitre II), les incertitudes-types relatives associées aux rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés sont reportées sur la Figure 40 en fonction du nombre de coups associés à l'isotope  $^{235}\text{U}$  pour toutes les particules dans les quatre CRM. Les incertitudes-types calculées avec la méthode WI sont supérieures pour certaines particules et inférieures pour d'autres particules à celles calculées par la loi de Poisson ne démontrant aucune déviation systématique. L'analyse du

<sup>1</sup> PI : incertitude interne, PE : précision externe, Ecart : écart à la justesse par rapport à la valeur certifiée. Pour les incertitudes internes, la valeur moyenne ainsi que les valeurs supérieures et inférieures sont données. Les PI et PE moyennes sont aussi données pour les 10 particules (« Top 10 ») dont les résultats sont les meilleurs. Les incertitudes internes relatives nommées « LP » sont calculées selon la loi de Poisson.

graphique expose un nuage de points rapprochés de la courbe représentant la loi de Poisson. Les incertitudes des particules présentent la même variation que celle calculée avec la loi de Poisson, y compris pour les particules de NBS U500 pour lesquelles des taux de comptages très élevés ont été enregistrés ;



**Figure 40.** Variation de l'incertitude interne relative associée au rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction du nombre de coups intégrés pour l'isotope  $^{235}\text{U}$  obtenus pour l'ensemble des particules provenant de tous les matériaux étudiés. Valeurs calculées par la méthode WI (cercles blancs) et selon la loi de Poisson (ligne rouge en pointillés). L'encart constitue le prolongement du graphique principal pour les particules de NBS U500, pour lesquelles les taux de comptage les plus élevés ont été mesurés.

- en revanche, les incertitudes-types calculées avec la méthode LRS sont systématiquement inférieures (d'environ un facteur 2) à celles calculées par la méthode WI et selon la loi de Poisson. Ce résultat est discutable car, en général, les incertitudes ne doivent pas être systématiquement inférieures à celles définies par la loi de Poisson qui décrit un comptage aléatoire. Par conséquent, nous pouvons supposer que l'utilisation de la méthode LRS dans le cadre de cette étude sous-estime les incertitudes-types et ne doit pas être considérée pour le calcul des rapports isotopiques. Des résultats similaires ont été observés dans le [chapitre II](#). Lors de la mesure de faibles signaux, les incertitudes-types associées aux calculs par la méthode LRS sont systématiquement en-dessous de celles définies par la loi de Poisson ;

- la cohérence de la méthode employée est démontrée par la cohérence entre les écarts-types de reproductibilité associés aux rapports isotopiques calculées par la méthode WI et les incertitudes-types moyennes. En revanche, les écarts-types de reproductibilité associés aux rapports isotopiques calculés avec la méthode LRS sont systématiquement supérieures d'un facteur 2 à 3 aux incertitudes-types moyennes correspondantes. Ainsi, les incertitudes-types évaluées par la méthode LRS sont très certainement sous-estimées ;
- la cohérence entre les incertitudes-types calculées par la méthode WI et l'erreur statistique définie par la loi de Poisson suggère que de très faibles incertitudes peuvent être obtenues lors du calcul des rapports isotopiques, potentiellement comparables à celles obtenues avec les ICP-MS multi-collection. En effet, cette hypothèse est confirmée par les incertitudes internes relatives obtenues pour les particules de NBS U500 pour lesquelles tous les cycles de mesure ont été pris en considération pour réaliser le calcul des rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et présentent par conséquent une plus faible incertitude statistique. Ainsi, dans le cas des particules de NBS U500, les incertitudes-types sont extrêmement proches, en moyenne, de l'erreur statistique définie par la loi de Poisson : 0,30 % contre 0,29 % pour toutes les particules et 0,21 % pour les deux méthodes dans le cas des particules présentant les taux de comptage les plus élevés. Ces valeurs s'inscrivent significativement en deçà de celles reportées par ICP-MS/MC (de 0,6 % à 1 %). A notre connaissance, ces résultats sont les meilleures incertitudes internes relatives obtenues jusqu'à présent lors de la mesure des rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  au sein de particules micrométriques (cf. [chapitre I](#)) soulignant l'intérêt du principe de détection ultra-rapide et quasi-simultanée de l'icpTOF ;
- enfin, la correction de biais de masse n'est pas prise en considération dans le calcul des incertitudes-types. Cependant, l'erreur sur cette correction demeure peu significative au regard de l'erreur expérimentale relative à la mesure des rapports isotopiques. Par conséquent, les incertitudes-type finales associées aux rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ne diffèrent pas significativement des incertitudes-types.

### IV.3.3.b. Justesse de la mesure des rapports isotopiques

S'agissant de la justesse des rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  obtenus avec la méthode WI, un écart relatif (d'environ - 1 %) est observé pour les trois échantillons NBS U005, Bolet et NBS U010. Cependant, nous pouvons considérer que ces écarts relatifs ne sont pas statistiquement significatifs au regard de leurs incertitudes élargies ( $2\sigma$ ) :  $(- 1,0 \pm 1,0) \%$ ,  $(- 0,6 \pm 1,1) \%$  et  $(- 1,2 \pm 1,9) \%$

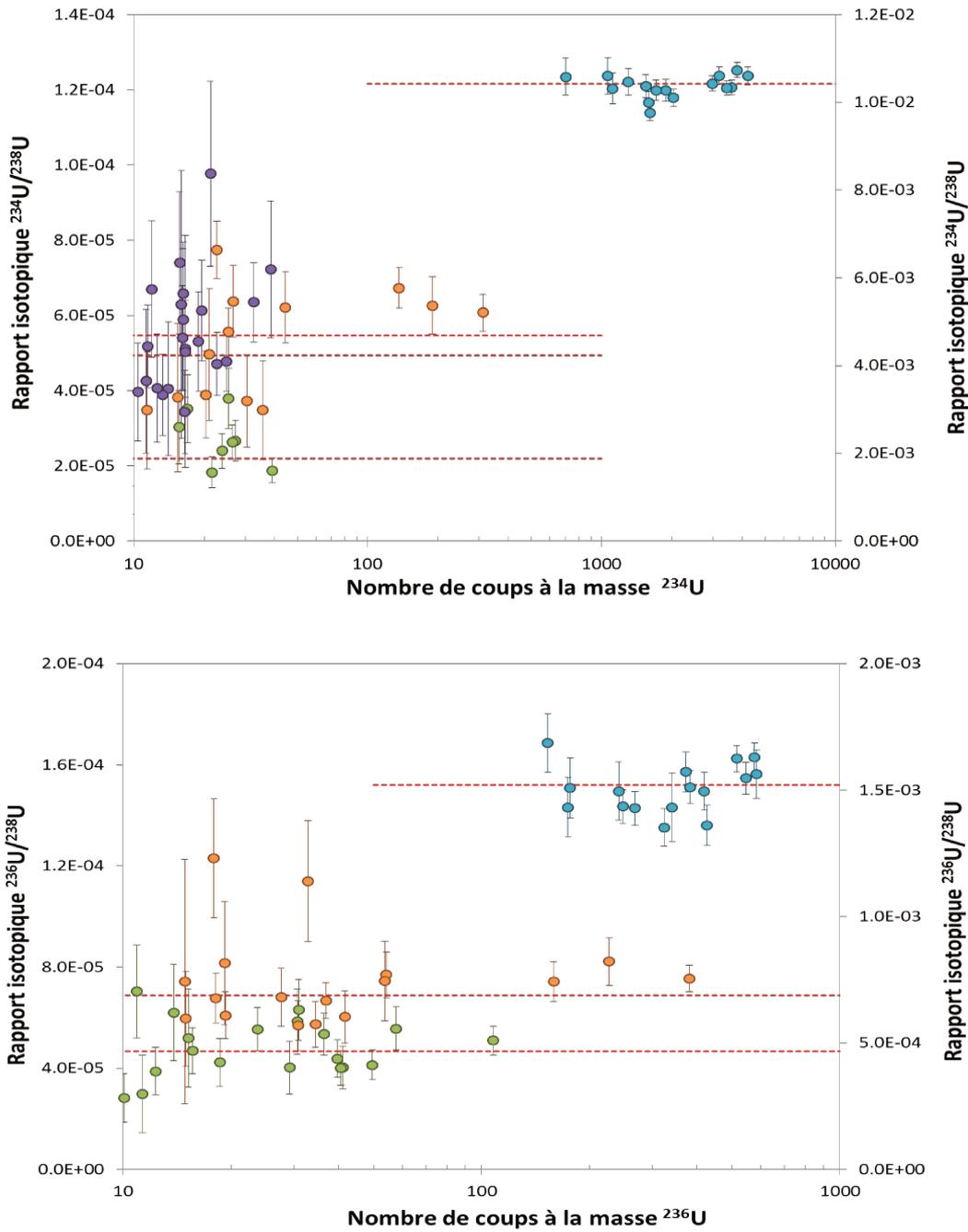
respectivement pour les CRM NBS U005, Bolet et NBS U010. Toutefois, une erreur sur la correction du biais de masse ne peut pas être totalement exclue, en raison d'une dérive possible du biais en masse en cours d'analyse. Cependant, aucune évolution du biais de masse n'a été observée<sup>2</sup>. De plus, nous pouvons écarter l'hypothèse d'un biais dans les rapports isotopiques des particules de NBS U500 lié à une éventuelle contamination par de l'uranium naturel provenant du collodion et/ou du disque de polycarbonate. En effet, les signaux de tous les échantillons utilisés comme des « blancs » et mesurés par ablation de zones exemptes de particules n'ont seulement atteint que quelques coups au rapport  $m/z$  associé à l'isotope  $^{238}\text{U}$ , et apparaissent négligeables par rapport aux signaux mesurés pour chaque particule, y compris pour les plus petites d'entre elles (nombre de coups de  $^{238}\text{U}$  intégré voisin d'environ  $2 \times 10^4$  coups). Enfin, aucun effet mémoire n'a été observé jusqu'à la fin des analyses.

### IV.3.4. Résultats pour les rapports isotopiques mineurs des CRM

Les isotopes d'uranium mineurs,  $^{234}\text{U}$  ou  $^{236}\text{U}$ , sont considérés comme détectés lorsque plus de 10 coups sont enregistrés après correction de la ligne de base. Sont concernés une partie des particules provenant des échantillons NBS U005, Bolet et NBS U010 et l'ensemble des particules de l'échantillon NBS U500. Les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés pour les quatre échantillons sont reportés en fonction du nombre de coups de  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$  correspondants sur la [Figure 41](#). Les incertitudes-types, écarts-types de reproductibilité et écarts relatifs à la justesse pour les deux rapports sont exposés dans le Tableau 25 (calculs réalisés avec la méthode WI).

---

<sup>2</sup> Aucune différence significative entre les écarts relatifs à la justesse des particules U005 analysées avant et après les particules d'U500 utilisées pour le calcul du biais de masse, et, comme il sera démontré plus tard, aucun biais pour les particules d'U500 détectées dans l'échantillon mixte (U500 + U010) analysé à la fin de la session analytique



**Figure 41.** Variations des rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (graphique du haut) et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  (graphique du bas) mesurés en fonction des nombres de coups intégrés pour les isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ . Les rapports isotopiques pour les particules de U005 (cercles vert), de Bolet (cercles violet), et de U010 (cercles orange) sont reportés sur l'axe vertical de gauche alors que les rapports isotopiques des particules de U500 (cercles turquoise) sont reportés sur l'axe vertical de droite. Les rapports isotopiques et les incertitudes-types ( $k = 1$ ) sont calculés selon la méthode WI. Les lignes en pointillées rouges correspondent aux rapports isotopiques de référence (correspondant, du bas vers le haut, aux rapports des particules de U005, de Bolet, de U010, et de U500). Tous les rapports isotopiques sont corrigés du biais de masse.

**Tableau 25.** Comparaison des résultats<sup>3</sup> obtenus pour les rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés pour les matériaux de références NBS U005, U010, U500 et CETAMA Bolet (calculés avec la méthode WI). Les rapports isotopiques sont corrigés du biais de masse.

Rapports isotopiques	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$				$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$		
	NBS U005	CETAMA Bolet	NBS U010	NBS U500	NBS U005	NBS U010	NBS U500
Matériaux de références							
Nombre de particules	9/40	22/30	13/20	16/16	18/40	17/20	16/16
<b>Moyenne rel. PI (%)</b>	<b>24,1 (23,1)</b>	<b>27,2 (24,7)</b>	<b>20,2 (17,8)</b>	<b>2,4 (2,3)</b>	<b>23,1 (21,0)</b>	<b>19,7 (17,4)</b>	<b>5,7 (5,6)</b>
Meilleure PI rel. (%)	17,2 (16,0)	16,6 (16,2)	7,8 (5,7)	1,6 (1,5)	11,3 (9,7)	7,0 (5,1)	3,2 (4,1)
Moyenne 5 meilleure PI rel. (%)	19,2 (19,0)	18,7 (19,4)	11,9 (10,7)	1,7 (2,0)	14,3 (14,1)	10,3 (9,4)	3,9 (4,8)
<b>PE rel. toutes particules (%)</b>	<b>34,4</b>	<b>33,2</b>	<b>27,5</b>	<b>2,4</b>	<b>24,4</b>	<b>24,9</b>	<b>7,3</b>
PE rel. 5 meilleures particules (%)	34,6	16,0	22,5	3,4	11,5	7,4	10,2
<b>Ecart rel. (%)</b>	<b>+14,3</b>	<b>+11,9</b>	<b>+1,9</b>	<b>-0,6</b>	<b>+2,8</b>	<b>+9,0</b>	<b>-0,9</b>

Concernant les particules de NBS U500, matériau présentant de loin les abondances en isotopes mineurs les plus élevées, les incertitudes relatives sont de l'ordre de 2 % et de 6 % respectivement pour les rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Les justesses (écarts relatifs à la justesse par rapport à la valeur certifiée) ont, quant à elles, atteint respectivement – 0,6 % et – 0,9 % pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

Néanmoins, les incertitudes sont fortement dégradées dans le cas des échantillons NBS U005, Bolet et NBS U010 (incertitudes-types et écarts-types de reproductibilité relatifs de l'ordre de 20 à 30 %). La dégradation est directement associée au faible nombre de coups mesurés sur les rapports  $m/z$  de  $^{234}\text{U}$  et de  $^{236}\text{U}$  (typiquement une dizaine de coups détectés pour  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$  par particule, et au mieux quelques centaines de coups). Ainsi, comme le démontre la [Figure 41](#), les particules provenant des échantillons NBS U005, Bolet et NBS U010 ne peuvent pas être discriminés sur la seule base des rapports isotopiques mineurs en raison du recouvrement significatif entre les

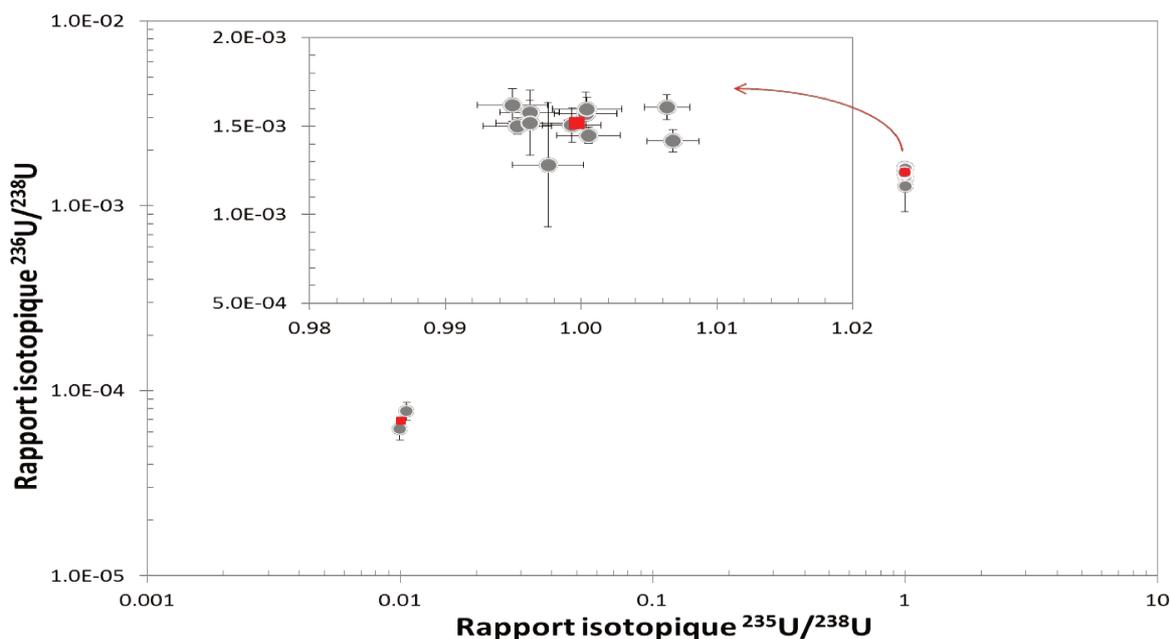
<sup>3</sup>PI : incertitude-type, PE : écart-type de reproductibilité, Ecart : écart à la justesse par rapport à la valeur certifiée. Les incertitudes-types et écarts-types de reproductibilité relatifs sont calculées uniquement pour les particules pour lesquelles les nombres de coups des isotopes mineurs sont supérieurs à 10, ainsi que pour les 5 particules dont les résultats sont les meilleurs. Dans le cas des incertitudes-types relatives, les valeurs entre parenthèses sont les incertitudes-types calculées selon la loi de Poisson.

plages des rapports mesurés pour les particules provenant de ces trois échantillons. Néanmoins, les incertitudes-types sont cohérentes avec les valeurs calculées selon la loi de Poisson (reportées entre parenthèses dans le Tableau 25) démontrant que les erreurs sont principalement liées à la statistique de comptage. De plus, les incertitudes diminuent lorsque l'abondance des isotopes mineurs augmente, i.e. selon la séquence suivante : U005, Bolet et puis U010. Des incertitudes-types et des écarts-types de reproductibilité plus faibles sont obtenues quand seules les cinq « meilleures » particules sont considérées (celles pour lesquelles les taux de comptage sont les plus élevés pour les isotopes mineurs).

Des biais relatifs positifs sont également observés pour tous les rapports isotopiques, suggérant une légère surestimation de certains rapports isotopiques, notamment les rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  déterminés pour les échantillons NBS U005 et Bolet (respectivement + 14 % et + 12 %) et les rapports isotopiques  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  pour l'échantillon NBS U010 (+ 9 %). Si, à l'heure actuelle, aucune explication à ce phénomène n'a été démontrée, nos expériences nous laissent supposer que la correction de la ligne de base est souvent sous-estimée. En revanche, les rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (échantillons NBS U010 et NBS U500) et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  (échantillons NBS U005 et NBS U500) apparaissent très proches des valeurs de référence.

### IV.3.5. Résultats obtenus pour l'échantillon comprenant simultanément des particules provenant des matériaux de référence NBS U010 et NBS U500

Comme indiqué précédemment, un échantillon synthétique, pour lequel des particules des deux échantillons (NBS U010 et NBS U500) ont été déposées, a également été analysé. Comme pour les autres échantillons, les ablations ont été réalisées sur des particules visibles à l'aide du microscope optique du système d'ablation laser. Treize particules ont été observées puis analysées, parmi lesquelles respectivement 11 et 2 particules sont issues des matériaux NBS U500 et NBS U010. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 42. Un accord remarquable avec les rapports isotopiques certifiés a été obtenu pour les deux compositions isotopiques qui ont été ainsi identifiées sans ambiguïté. Dans le cas des particules de NBS U500, aucun biais relatif significatif par rapport à la valeur certifiée n'a été détecté (valeur exacte du biais = - 0,02 %). Pour les particules de NBS U500, les incertitudes-types ont été estimées entre 0,16 % et 0,26 % pour le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , entre 2,2 % et 2,7 % pour le rapport isotopique  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et entre 4,4 % et 27 % pour le rapport isotopique  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ .



**Figure 42.** Variation du rapport isotopique  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction du rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  obtenue pour l'échantillon contenant un mélange de particules provenant des matériaux NBS U010 et NBS U500. Les résultats expérimentaux (cercles blancs) sont comparés aux valeurs certifiées (carrés rouges). L'encart représente un zoom des résultats obtenus pour les particules de NBS U500. Les rapports isotopiques et les incertitudes-types associées ont été calculés selon la méthode WI après correction du biais de masse.

#### IV.3.6. Discussion

Dès lors que sont observés des signaux suffisamment intenses, des incertitudes-types très faibles sont obtenues pour les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  : jusqu'à environ 0,2 % dans les cas les plus favorables (particules de NBS U500) et inférieures à 5 % pour les particules de NBS U005, de Bolet et de NBS U010 (voire inférieures à 3 % pour les particules produisant les signaux les plus intenses). Les incertitudes les plus faibles obtenues (dans le cas des particules de NBS U500) sont significativement inférieures à celles publiées jusqu'ici lors de l'analyse de particules d'uranium par couplages LA-ICP-MS/MC [5, 7, 10] et très inférieures à celles relevées lors de déterminations par couplages LA-ICP-Q-MS [4, 6, 8]. Néanmoins, il est nécessaire de souligner que les particules de NBS U500 sont particulièrement favorables à la mesure des rapports isotopiques contrairement aux particules analysées dans la littérature citée. De plus, des écarts à la justesse absolue relativement faibles (au maximum d'environ 1 %) sont également obtenus pour les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Sachant que

la « statistique de comptage » (aléa statistique pur) est la principale source d'incertitude lors des mesures des rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  effectuées au cours de ce travail, des incertitudes-types encore plus faibles pourraient certainement être atteintes avec des nombres de coups intégrés plus élevés. Cependant, comme mentionné dans le paragraphe **IV.3.2**, dans le cas des particules de NBS U005, de Bolet et de NBS U010, les cycles de mesures présentant les signaux les plus intenses (pour l'isotope  $^{238}\text{U}$ ) sont biaisés en raison de la gamme dynamique limitée du détecteur et ne sont pas pris en compte lors du calcul des rapports isotopiques, entraînant la perte d'une grande partie des coups enregistrés. Par conséquent, il est impératif de remédier à cet inconvénient afin d'améliorer la reproductibilité de la mesure des rapports isotopiques lorsque l'écart d'abondance entre les deux isotopes est relativement important (supérieur à environ 10 %).

Des résultats plus contrastés sont obtenus pour les rapports isotopiques mineurs. Les précisions (de quelques %) et les justesses (écarts à la justesse absolue inférieurs à 1 %) sont satisfaisantes dans le cas des particules de NBS U500, matériau de référence qui comporte des abondances relatives élevées en  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ . Cependant, les très faibles nombres de coups enregistrés pour ces deux isotopes (au mieux de quelques dizaines à quelques centaines de coups) engendrent des incertitudes-types et des écarts à la justesse élevés pour les autres matériaux qui contiennent de très faibles abondances en isotopes mineurs (de l'ordre de  $10^{-5}$ ). En effet, le manque de sensibilité résulte d'un signal net très faible. De plus, des biais positifs sont systématiquement observés pour certains rapports isotopiques mesurés pour des particules de NBS U005, de Bolet et de NBS U010 ce qui peut être dû à une mauvaise évaluation de la correction de la ligne de base.

Le couplage LA-icpTOF permet de mesurer des isotopes mineurs pour un nombre plus important de particules que dans les études précédentes effectuées avec des ICP-MS quadripolaires [4, 6, 8]. Les isotopes mineurs sont facilement détectables en utilisant la sensibilité élevée d'un ICP-MS à secteur magnétique simple-collection [11]. Toutefois, dans ce cas, la justesse et les incertitudes restent limitées en raison de l'acquisition séquentielle des isotopes.

A titre de comparaison, plusieurs auteurs [5, 9] ont obtenu des incertitudes-types très faibles pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (environ 1 %) en utilisant un couplage LA-ICP-MS/MC. Néanmoins, un avantage significatif de l'icpTOF par rapport aux ICP-MS/MC réside dans l'utilisation d'un seul détecteur pour réaliser la mesure de tous les isotopes. Par conséquent, les deux étapes suivantes ne sont plus nécessaires : étape longue et délicate du calibrage relatif des détecteurs et le traitement des corrections à apporter aux variations temporelles des gains entre les détecteurs et des différences entre leurs temps de réponses [10, 15]. Néanmoins la limite de la gamme de linéarité du détecteur de l'icpTOF est un inconvénient dans le cadre de l'analyse particulaire par LA-ICP-MS. Cet effet a été

amplifié lors de cette étude par l'utilisation d'une cellule d'ablation à rinçage rapide. En effet l'utilisation d'une cellule d'ablation conventionnelle aurait eu pour conséquence d'étaler le signal sur une plus longue durée et de diminuer le nombre de cycles de mesures en dehors de la gamme de linéarité du détecteur. Toutefois, cela aurait été réalisé aux dépens de la détection des isotopes mineurs. Un autre axe d'amélioration serait d'utiliser la caractéristique unique de l'icpTOF, qui consiste à acquérir les signaux avec un temps d'intégration extrêmement court, jusqu'à une valeur minimale de 30,3  $\mu\text{s}$ . Cela n'a pas été réalisé dans le cadre de ce travail car chaque acquisition (d'une durée totale de  $\sim 15$  s en incluant la mesure de la ligne de base, l'acquisition du signal d'ablation laser et le suivi de la décroissance du signal jusqu'à la ligne de base) était trop longue et aurait généré une trop grande quantité de données par rapport aux capacités de stockage informatiques à disposition de la société TOFWERK. Ainsi, les données analysées au cours de ce travail correspondent à la moyenne de 60 cycles de mesure de 30,3  $\mu\text{s}$ . Pourtant, l'acquisition de cycles uniques apporterait des informations importantes. En effet, lorsqu'une mesure, qui résulte de la moyenne de 60 cycles, sort de la gamme de linéarité, les 60 cycles ne se situent pas systématiquement en dehors de la gamme de linéarité. Ainsi, il aurait été possible de rejeter spécifiquement les quelques cycles extérieurs à la gamme (et non la totalité). Une autre option d'optimisation consiste à réduire le temps d'acquisition total, en réduisant les durées d'acquisition de la ligne de base et le suivi de décroissance des signaux dans le but de diminuer le volume de données à stocker et de pouvoir diminuer autant que possible la durée des cycles de mesures (idéalement jusqu'à la plus petite valeur possible de 30,3  $\mu\text{s}$ ). Un autre avantage potentiel de l'acquisition ultra-rapide serait de mesurer individuellement les fragments d'ablation et ainsi de permettre la discrimination entre particules présentant des compositions isotopiques différentes au sein de la même zone ablatée. La faisabilité d'une telle opération, qui nécessite qu'une partie au moins des fragments d'ablation provenant des deux particules ne soit pas mesurée simultanément, reste à vérifier. De même, la résolution temporelle élevée de l'instrument icpTOF présente un grand potentiel pour l'analyse de nanoparticules individuellement, comme l'a démontré une étude précédente [26].

Par ailleurs, il serait opportun d'augmenter la sensibilité de l'icpTOF pour réduire les incertitudes associées aux rapports isotopiques, notamment s'agissant des isotopes mineurs. En supposant que les particules sphériques les plus volumineuses analysées (diamètre de 1  $\mu\text{m}$ ) sont constituées de  $\text{U}_3\text{O}_8$  (densité de 8,38  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), le rendement de mesure correspond à  $\sim 5 \times 10^{-5}$  ce qui est légèrement inférieur aux rendements estimés au cours des études précédentes en utilisant des ICP-MS quadripolaires ( $\sim 10^{-4}$ ) [4, 6].

La sensibilité pourrait être également améliorée en optimisant sélectivement les signaux associés aux éléments présentant un nombre atomique élevé et/ou en utilisant un gaz de collision. Une autre option pourrait être de minimiser la dispersion de l'aérosol afin d'augmenter le rapport Signal/Bruit. Une amélioration d'un facteur 2 à 3 peut être estimée. Cependant, afin de profiter des bénéfices d'une meilleure sensibilité, il serait nécessaire d'augmenter la gamme de linéarité du détecteur ou de réduire les conséquences des limites de la gamme de linéarité en améliorant la méthode de mesure (cycles de mesures plus courts) et/ou la configuration instrumentale (rinçage de la cellule d'ablation plus lent).

Une autre caractéristique intéressante de l'icpTOF, non exploitée dans le cadre de ce travail mais pouvant faire l'objet d'études futures, réside dans la possibilité de mesurer tous les autres éléments en plus des isotopes de l'uranium, sans compromettre la sensibilité de la mesure des rapports isotopiques de l'uranium, comme c'est le cas avec les spectromètres de masse séquentiels. Cela permettrait d'identifier d'autres éléments d'intérêt pour les garanties de non-prolifération au sein des particules d'uranium, tels que le plutonium, le thorium, ... ou des éléments pouvant apporter des interférences moléculaires avec les isotopes de l'uranium comme le plomb, par exemple. Un autre aspect intéressant de cette capacité d'analyse multi-élémentaire est la mesure des éléments lanthanides au sein des concentrés miniers et des éléments d'alliage qui proviennent de différentes étapes du cycle de vie du combustible, des éléments d'origine géographique (autre que les éléments lanthanide). Cela fournit des informations supplémentaires sur la provenance de l'échantillon et les traitements physiques et chimiques appliqués. Cependant, une étude approfondie des interférences possibles et du phénomène de traîne de pic est nécessaire.

#### IV.4. Bilan du chapitre

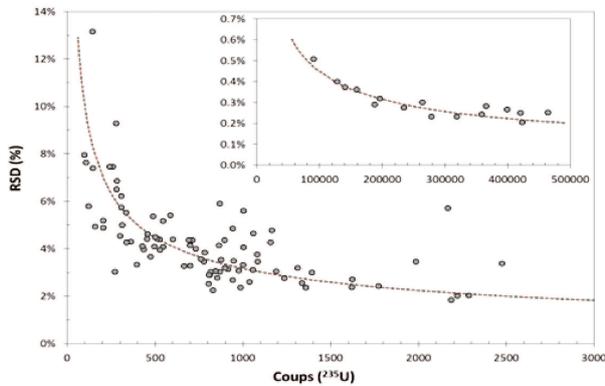
Dans ce chapitre, nous avons démontré que l'ablation laser couplée à un ICP-TOF-MS 'icpTOF' pouvait être utilisée avec quelques limitations, pour la mesure isotopique de particules d'uranium de taille micrométrique. Cette technique possède un important potentiel pour l'analyse isotopique directe de haute précision au sein de matériaux solides. Des incertitudes-types et des écarts-types de reproductibilité relatifs associés aux rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , de l'ordre de 0,2 % à 0,4 %, ont été mesurées pour des particules micrométriques présentant deux isotopes présents avec les mêmes abondances, c'est-à-dire dans le cas d'un matériau particulièrement favorable pour l'analyse isotopique et non impacté par la limitation de la gamme de linéarité du détecteur. Ces valeurs sont significativement plus faibles que les meilleures valeurs obtenues jusqu'ici par ICP-MS multi-collection dans le cas de particules d'uranium (mais d'isotopies différentes). Dans le cas de compositions isotopiques moins favorables, les performances pour la mesure du rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  atteignent 4 à 5 % ce qui est supérieur à celles précédemment mesurées par couplage LA-ICP-MS/MC mais inférieur à celles obtenues avec ICP-MS simple-collection (quadripolaire ou à secteur magnétique). Les quantités d'isotopes mineurs de l'uranium ( $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ ) ont également été évaluées au sein de particules produisant les signaux les plus intenses.

Toutefois, les incertitudes et les justesses se sont avérées limitées en raison, d'une part de la sensibilité relativement faible de l'instrument et, d'autre part de la forte traîne du pic de  $^{238}\text{U}$  qui contribue à une augmentation du bruit de fond aux masses associées aux autres isotopes de l'uranium. De plus, la comparaison entre les valeurs des incertitudes-types et de celles calculées par la loi de Poisson a montré que la principale source d'erreur provenait de la statistique de comptage. Cela implique que de plus faibles incertitudes peuvent être obtenues avec de plus grandes quantités de matière et/ou une amélioration de la sensibilité des instruments.

Pour conclure, ce couplage permet la mesure de tous les rapports isotopiques de particules d'uranium avec une justesse et précision égales à celles obtenues par LA-ICP-MS/MC pour des particules de tailles micrométriques. Le manque de sensibilité de l'icpTOF est une limitation importante car pour des particules de tailles sub-micrométriques, les signaux des isotopes mineurs ne sont pas différenciables du bruit de fond.

## Fiche résumé du chapitre IV

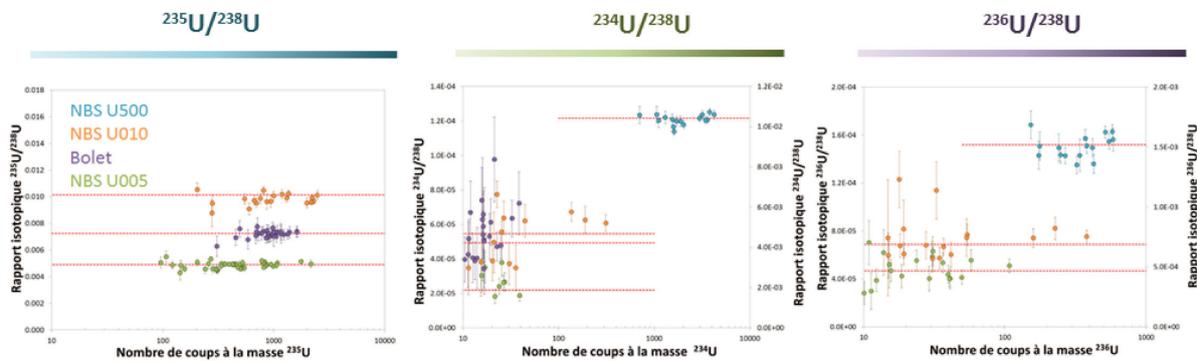
### Précisions internes des rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$



Les incertitudes associées aux calculs des rapports isotopiques (●) suivent une loi de Poisson (---)

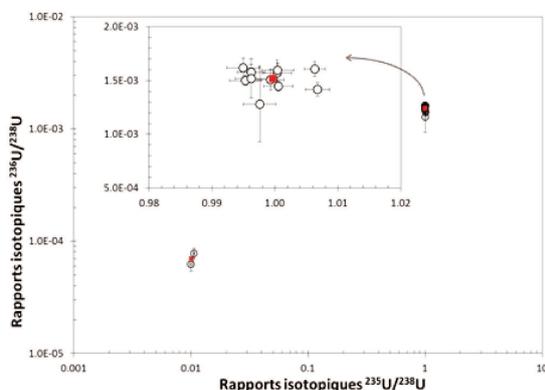
Aléa statistique  $\Rightarrow$  Source d'erreur principale

### Mesure des rapports isotopiques



- ✓ Discrimination possible des particules selon leur provenance (rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ )
- ✓ Meilleures précisions internes et externes pour les rapports isotopiques proches de 1  $\Rightarrow$  Suppression de l'influence de la limite de la gamme de linéarité du détecteur
- ✓ Identification plus délicate des matériaux selon les rapports isotopiques impliquant des isotopes mineurs de l'uranium
- ✓ Signaux de très faibles intensités pour les isotopes mineurs (quelques dizaines à centaines de coups)

### Echantillon synthétique reconstitué comportant deux compositions isotopiques



- ✓ Discrimination des particules provenant des deux matériaux
- ✓ Pas de mélange des compositions isotopiques  $\Rightarrow$  aucune particule analysée ne présente une composition isotopique intermédiaire entre celles des deux matériaux utilisés.

## IV.5. Références

- [1] S.F. Boulyga, T. Prohaska, Determining the isotopic compositions of uranium and fission products in radioactive environmental microsamples using laser ablation ICP-MS with multiple ion counters, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, **390**, 531-539
- [2] Z. Varga, Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the isotopic analysis of single uranium particles, *Analytica Chimica Acta*, 2008, **625**, 1-7
- [3] N.S. Lloyd, R.R. Parrish, M.S.A. Horstwood, S.R.N. Chenery, Precise and accurate isotopic analysis of microscopic uranium-oxide grains using LA-MC-ICP-MS, *Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 752-758
- [4] F. Pointurier, A.C. Pottin, A. Hubert, Application of nanosecond-UV laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the isotopic analysis of single submicrometer-size uranium particles, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 7841-7848
- [5] S. Kappel, S.F. Boulyga, T. Prohaska, Direct uranium isotope ratio of single micrometer-sized glass particles, *J. Environ. Radioact.*, 2012, **113**, 8-15
- [6] F. Pointurier, A. Hubert, A.C. pottin, Performance of laser ablation: quadrupole-based ICP-MS coupling for the analysis of single micrometric uranium particles, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, **296**, 609-616
- [7] S. Kappel, S.F. Boulyga, L. Dorta, D. Günther, B. Hattendorf, D. Koffler, G. Laaha, F. Leisch, T. Prohaska, Evaluation strategies for isotope ratio measurements of single particles by LA-MC-ICPMS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 2943-2955
- [8] A. Hubert, F. Claverie, C. Pécheyran, F. Pointurier, Measurement of the isotopic composition of uranium micrometer-size particles by femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 2014, **93**, 52-60
- [9] F. Claverie, A. Hubert, S. Berail, A. Donard, F. Pointurier, C. Pécheyran, Improving precision and accuracy of isotope ratios from short transient laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry signals: application to micrometer-size uranium particles, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 4375-4382
- [10] A. Donard, F. Pointurier, A.C. Pottin, A. Hubert, C. Pécheyran, Determination of isotopic composition of micrometric uranium particles by UV femtosecond laser ablation coupled with sector-field single-collector ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 96-106
- [11] A. Donard, F. Claverie, F. Pointurier, C. Blitz-Frayret, B. Svatosova, C. Pécheyran, Direct online determination of laser-induced particle size distribution by ICPMS, *Anal. Chem.*, 2017, **89**, 8791-8799
- [12] S. Gschwind, L. Flamigni, J. Koch, O. Borovinskaya, S. Groh, K. Niemax and D. Günther, Capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry for the detection of nanoparticles carried by monodisperse microdroplets, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1166-1174

- [13] J. Liu, K. E. Murphy, R. I. MacCuspie and M. R. Winchester, Capabilities of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry for the size measurement of nanoparticles: a case study on gold nanoparticles, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 3405-3414
- [14] J. W. Olesik and P. J. Gray, Considerations for measurement of individual nanoparticles or microparticles by ICP-MS: determination of the number of particles and the analyte mass in each particle, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1143-1155
- [15] A. Gourgiotis, S. Bérail, P. Louvat, H. Isnard, J. Moureau, A. Nonell, G. Manhès, J.L. Birck, J. Gaillardet, C. Pécheyran, F. Chartier, O.F.X. Donard, Method for isotope ratio drift correction by internal amplifier signal synchronization in MC-ICPMS transient signals, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 1607-1617
- [16] J.J. Gonzalez, C. Liu, S.-B. Wen, X. Mao, R.E. Russo, Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements, *Talanta*, 2007, **73**, 567-576
- [17] J.J. Gonzalez, C. Liu, S.-B. Wen, X. Mao, R.E. Russo, Glass particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements, *Talanta*, 2007, **73**, 567-576
- [18] M. Tanner, D. Günther, Short transient signals, a challenge for inductively coupled plasma mass spectrometry, a review, *Analytica Chimica Acta*, 2009, **633**, 19-28
- [19] <https://www.tofwerk.com/products/icptof/>
- [20] L. Hendricks, A. Gundlach-Graham, B. Hattendorf, D. Günther, Characterization of a new ICP-TOFMS instrument with continuous and discrete introduction of solution, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 548-561
- [21] F. Chartier, H. Isnard, A. Nonell, Analyses isotopiques par spectrométrie de masse – Méthodes et applications, *Tech. Ingénieur*, 2014
- [22] M. Burger, G. Schwartz, A. Gundlach-Graham, D. Käser, B. Hattendorf and D. Günther, Capabilities of laser ablation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 1946-1959
- [23] <http://www.teledynecetac.com/products/laser-ablation/aris>
- [24] S. J. M. Van Malderen, B. Laforce, T. Van Acker, C. Nys, M. De Rijcke, R. De Rycke, M. De Bruyne, M. N. Boone, K. De Schampelaere, O. Borovinskaya, B. De Samber, L. Vincze, and F. Vanhaecke, Three-dimensional reconstruction of the tissue-specific multielemental distribution within *Ceriodaphnia Dubra* via multimodal registration using laser ablation-ICP-Mass Spectrometry and X-ray spectroscopic techniques, *Anal. Chem.*, 2017, **89**, 4161-4168
- [25] [www.tofwerk.com/tofware](http://www.tofwerk.com/tofware)
- [26] O. Borovinskaya, S. Gschwind, B. Hattendorf, M. Tanner, and D. Günther, Simultaneous mass quantification of nanoparticles of different compositions in a mixture by microdroplet generator-ICPTOFMS, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 8142-8148

Chapitre 5 : Etude de la faisabilité de  
l'analyse de particules d'uranium à la  
surface de feuilles d'arbres par LA-ICP-  
MS/MC

---



## V.1. Introduction

Afin d'évaluer l'impact des activités humaines sur l'environnement, de nombreuses publications ont montré l'intérêt des bioindicateurs (tels les feuilles d'arbres, les épinettes de pin, les lichens, les champignons, ...) pour étudier le dépôt [1], l'assimilation [2] ou encore les transformations chimiques subies [3] par certains éléments chimiques, de toxicité potentielle ou avérée. Les bioindicateurs sont également utiles pour étudier l'impact des activités nucléaires sur l'environnement [4, 5].

Dans le cadre du programme des garanties de non-prolifération nucléaire, les inspecteurs de l'AIEA effectuent des prélèvements de matière particulaire au sein même des installations sous contrôle. Cependant, une très faible fraction des particules de matière nucléaire peut être émise hors des bâtiments et, pour une partie de ces particules, être fixées à la surface des végétaux environnants, pendant des durées variables selon les espèces végétales et les conditions environnementales les plus favorables. Ce phénomène est particulièrement intéressant pour détecter puis caractériser une activité nucléaire à partir de prélèvements effectués en dehors des bâtiments et même potentiellement à l'extérieur de l'enceinte de l'installation.

Pour l'analyse particulaire de ces échantillons spécifiques, les techniques FT-TIMS et SIMS peuvent être utilisées. Cependant, la mesure directe à la surface du végétal avec l'une ou l'autre de ces deux techniques est impossible. Ainsi, il est nécessaire d'extraire les particules et de les déposer sur des supports appropriés avant leur analyse par l'une de ces techniques. En effet, pour la technique FT-TIMS, les particules doivent être déposées sur un support en polycarbonate avant d'être irradiées, repérées, prélevées et analysées. Pour la seconde technique (SIMS), les particules doivent être déposées sur un support conducteur et parfaitement plan (un disque de graphite) avant d'être repérées puis analysées. A contrario, la technique LA-ICP-MS peut être mise en œuvre directement sur n'importe quel type de matériau support (comme observé dans le [chapitre II](#)), même si ce dernier n'est pas plan et conducteur. Ainsi, ce couplage devrait permettre l'analyse des particules directement sur l'échantillon végétal, à condition toutefois qu'un repérage préalable des particules d'uranium ait été effectué.

L'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer la capacité du couplage LA-ICP-MS pour la mesure isotopique de particules d'uranium fixées à la surface de feuilles d'arbres. Les aiguilles de résineux sont particulièrement intéressantes en raison de leur persistance plus longue que les feuilles d'arbres caduques. La justesse, la reproductibilité et les limites de détection obtenues pour l'analyse de

particules d'uranium déposées sur cette matrice support seront évaluées et comparées avec celles établies pour l'analyse de particules similaires déposées sur des supports de polycarbonate ou de graphite.

## **V.2. Bibliographie**

### **V.2.1. Les métaux lourds dans les bioindicateurs végétaux**

#### **V.2.1.a. Définition d'un bioindicateur**

Un bioindicateur est une espèce vivante qui permet de suivre, par mesure de certains éléments d'intérêt, les changements se produisant dans son environnement direct. Les éléments mesurés constituent des indicateurs écologiques ou de pollution, leurs concentrations dans les bioindicateurs permettent par exemple d'évaluer la qualité de l'habitat et de l'environnement [6]. Les bioindicateurs peuvent aussi bien appartenir au règne animal que végétal, du parasite aux arbres [6, 7]. Le choix du bioindicateur étudié est fonction de l'élément d'intérêt. Dans le cadre de cette étude, les seuls bioindicateurs étudiés seront des végétaux.

Les méthodes conventionnelles d'évaluation des polluants atmosphériques consistent à utiliser la plupart du temps des collecteurs munis de filtres ce qui implique un coût élevé d'implantation, d'opération et de maintenance [8]. Ces méthodes conventionnelles ne peuvent apporter des informations sur les contaminations que sur de courtes périodes de temps. Une méthode alternative reportée dans la littérature [1, 7, 8] consiste à utiliser des organismes vivants comme les végétaux. Ainsi, les espèces végétales d'intérêt par rapport à leur capacité à capter et à retenir des particules peuvent être divisées en quatre grandes catégories : (i) les lichens et les mousses, (ii) les arbres à feuillage caduque, (iii) les arbres à feuillage persistant et (iv) les champignons. Chacune de ces familles présente des avantages et des inconvénients pour le suivi environnemental des éléments d'intérêt et plus particulièrement de l'uranium dans le cadre de ce travail. Plusieurs études [7-10] décrivent l'utilisation de nombreuses espèces végétales lors du suivi des impacts des éléments d'intérêt sur le court et le long terme. Toutes ces études ont mis en évidence les avantages et les inconvénients de chacune des quatre catégories mentionnées précédemment. Dans la suite, nous décrivons plus spécifiquement les études abordant les analyses à partir de feuilles d'arbres.

### **V.2.1.b. Avantages des feuilles d'arbres pour la captation de particules d'uranium**

En raison de leur morphologie (grande surface de contact avec l'air) et de la présence d'une cuticule transparente composée de polymères lipidiques et de cires épicuticulaires aux propriétés collantes [11, 12], les feuilles d'arbres présentent une importante capacité d'interception et de rétention des particules atmosphériques [13-15]. Toutefois, cette capacité de capture dépend largement de la morphologie des particules. Les surfaces abimées (plis, fissures, etc.), collantes, rugueuses facilitent donc la rétention de particules contrairement aux surfaces lisses [9]. Le choix des espèces étudiées dépend de leur facteur d'interception qui est défini comme le rapport de l'activité retenue par la végétation immédiatement après dépôt divisé par l'activité totale déposée [16]. Par exemple une simulation dans un tunnel à vent [17] a montré que, pour des particules d'uranium de diamètre 0,82  $\mu\text{m}$ , le facteur d'interception est de 0,97. Enfin, l'espèce choisie doit évidemment être abondante dans la zone à échantillonner [10]. Plusieurs auteurs [18-20] ont ainsi démontré que des contaminants sous forme particulaires peuvent être retrouvés à la surface de feuilles. Les particules retenues par les feuilles sont des particules atmosphériques [14, 21] ou des particules déposées au sol puis remobilisées par les vents [1].

De plus, les particules piégées à la surface des feuilles [1, 14] ne sont pas métabolisées. En effet, une étude de la répartition en profondeur de la concentration en uranium a montré que l'uranium n'est pas assimilé par les feuilles. En effet, l'uranium est principalement localisé dans les 5 – 8 premiers  $\mu\text{m}$  des feuilles [1]. Cependant, les particules peuvent être lessivées par les pluies. Leur durée de rétention dépend donc fortement des conditions météorologiques. Il est important de noter qu'il existe des méthodes pour extraire les particules des feuilles sans dissoudre la matière organique [22-24] qui sont ensuite déposées sur des supports appropriés pour les analyses MEB par exemple. Toutefois, ces opérations basées sur l'emploi de solvants organiques, sont longues et délicates. Ainsi, l'analyse directe des particules à la surface du végétal est préférable lorsqu'elle est possible.

Les feuilles d'arbres partagent avec les mousses et les lichens les avantages suivants : i) elles peuvent être facilement prélevées, ii) des espèces d'arbres sont présentes sur une bonne partie de la surface du globe. Cependant, contrairement aux mousses et aux lichens qui présentent des structures complexes, les particules piégées à la surface des feuilles sont relativement « accessibles » au repérage puis à l'analyse directe. En conclusion, les feuilles d'arbres sont des bioindicateurs pertinents pour la recherche et l'analyse de particules d'uranium. Il est préférable de prélever des feuilles persistantes par rapport aux feuilles caduques car les premières ont une durée de vie de plusieurs années (entre trois et cinq ans en moyenne) au lieu de quelques mois environ pour les feuilles caduques.

### **V.2.1.c. Autres végétaux pour la capture et l'analyse directe de l'uranium**

L'un des problèmes potentiels associés à l'analyse directe de particules d'uranium sur des végétaux de type lichens, mousses et champignons est que ces derniers contiennent un peu d'uranium métabolisé, qui peut provenir de l'uranium minéral des aérosols atmosphériques dissous [21, 25], ou de l'uranium contenu dans les substrats et intégré à la plante par son réseau racinaire [2, 8, 26]. En conséquence, une fraction de l'uranium métabolisé peut être mesurée en même temps que l'uranium des particules présentes à la surface des végétaux. Ainsi, Di Lella et al. [27] et Loppi et al. [28] ont détecté des teneurs élevées d'uranium, respectivement de  $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  et de  $385 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dans des lichens. L'étude de Loppi et al. [28] a porté sur des lichens dans la région des Balkans où de l'uranium appauvri a été utilisé durant le conflit de 1999.

Le bois du tronc et de l'écorce des arbres (à feuillage caduque ou persistant) permet également d'effectuer un suivi environnemental et plus particulièrement un suivi chronologique des rejets. La plupart des études basées sur l'utilisation du bois en tant que bioindicateur consistent en une analyse « globale » qui requiert la dissolution d'une quantité macroscopique de bois, puis l'extraction sélective de l'uranium et enfin sa mesure par spectrométrie de masse [7, 29, 30]. Cependant deux études ont permis de mettre en évidence que des particules d'uranium peuvent aussi être piégées dans les écorces des arbres [21, 25].

Enfin, les champignons accumulent préférentiellement l'uranium contenu dans les sols et présentent une brève durée de vie [2]. Par ailleurs, à cause de leur taille et morphologie, les champignons sont peu adaptés à l'analyse directe par LA-ICP-MS d'éventuelles particules déposées sur leur surface.

### **V.2.2. Transfert et accumulation des éléments d'intérêt**

La connaissance de la distance de propagation par voie atmosphérique des éléments toxiques (Cr, As, ...) ou radioactifs (U, Pu, ...) est utile pour identifier les lieux de prélèvements les plus marqués par les rejets atmosphériques [21, 31-33]. Le principal facteur déterminant des zones de dépôt des particules atmosphériques réside dans leur taille [31].

Ainsi, dans le cas de l'uranium, Conte et al. [21] et Beckett et al. [33] ont établi une corrélation entre la taille des particules et la distance au centre d'émission. Conte et al. [21] ont démontré, par des calculs de dispersion atmosphérique (loi de Stockes) et des observations MEB, que des particules

sphériques et de tailles inférieures à 5 µm peuvent être transportées jusqu'à plus de 30 km, voire à plusieurs centaines de kilomètres de distance du point d'émission. Cependant, la distance de propagation des particules chute rapidement pour des particules de tailles supérieures à 10 µm. Ainsi, des particules de diamètres équivalents d'environ 14 µm ont été observées par MEB dans des écorces d'arbres prélevées au maximum à un kilomètre du point d'émission. Ces résultats sont conformes aux calculs effectués. De même, [Beckett et al. \[33\]](#) ont déterminé des relations mathématiques reliant la distance au point d'émission et les concentrations en uranium mesurées dans des lichens ou des mousses. L'équation est la suivante :  $C(d) = k \times d^{-n} + b$  où  $C$  représente la concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $d$  la distance (m) et  $k$ ,  $n$  et  $b$  sont des paramètres à définir pour chaque élément métallique, chaque espèce végétale analysée et chaque site étudié. Cette équation permet des comparaisons inter-sites et inter-espèces.

### V.2.3. Méthodes d'analyses

#### V.2.3.a. Analyse globale (« bulk »)

Les concentrations des éléments d'intérêt dans les bioindicateurs sont déterminées à l'aide de méthodes d'analyses dites « globales » (« bulk analysis » en anglais) [2]. Ces méthodes sont basées sur la dissolution partielle ou totale de la totalité de l'échantillon après que celui-ci a été calciné et/ou séché. Les particules atmosphériques déposées à la surface des bioindicateurs sont donc dissoutes et ne seront donc pas analysées individuellement. L'étape de calcination permet d'éliminer toute la matière organique. Les éléments d'intérêt sont ensuite extraits, purifiés et concentrés à l'aide de méthodes de séparation chimique, puis analysés par ICP-MS [26-28, 31, 34, 35], spectrométrie alpha [2], TIMS [7], etc. D'autres techniques permettent d'effectuer directement des analyses globales, avec peu ou pas de préparation, comme l'activation neutronique [8, 28, 36-38], la spectrométrie gamma [10, 32] ou encore la spectrométrie à fluorescence des rayons X [9]. Cependant, les deux premières techniques ne permettent pas de mesurer tous les isotopes de l'uranium tandis que la troisième est une technique de mesure élémentaire.

L'analyse globale est particulièrement utilisée pour l'étude des lichens comme bioindicateurs de contaminations atmosphériques par des métaux lourds [8, 9, 10, 26-28, 31, 34, 36, 37] mais aussi pour de nombreux autres types d'échantillons comme les cernes d'arbres [7], les mousses [32], les algues [35]. Cependant dans le cas spécifique de la recherche et de l'analyse de particules d'uranium pouvant présenter différentes compositions isotopiques, ces dernières ne peuvent être identifiées

individuellement car les analyses globales ne sont pas adaptées. En effet, elles ne fournissent qu'une valeur moyenne de l'isotopie de la totalité de l'uranium présent soit en surface, soit intégré par le végétal.

### V.2.3.b. Analyses par LA-ICP-MS

Pour l'analyse isotopique directe à la surface de végétaux, seule la technique LA-ICP-MS permet, à notre connaissance, d'atteindre la résolution spatiale nécessaire à l'analyse isotopique de particules individuelles. Quelques études décrivent la quantification de certains éléments chimiques comme l'uranium [1], le plomb [39, 40], le manganèse [41], le soufre [29] dans des végétaux par couplage LA-ICP-MS. Plusieurs autres études sont consacrées à la réalisation de cartographies des concentrations élémentaires à la surface des végétaux à l'aide de ce couplage et seront discutés plus en détail dans le chapitre suivant.

Seule l'étude de Punshon et al. [1] concerne l'analyse quantitative de particules d'uranium initialement déposées au sol puis remobilisées et piégées en surface des feuilles d'*Andropogon ellipti*, une espèce de graminée. Les prélèvements ont été effectués dans le site de Savannah River (Aiken, SC, USA), à l'intérieur duquel des quantités considérables d'uranium ont été utilisées et entreposées. Dix tirs ont été effectués aléatoirement avec un laser UP213 (New Wave, Fremont, CA) couplé à un Elan 6100 DRC plus (Perkin Elmer, Shelton, CT) à la surface de feuilles non lavées ou lavées avec de l'eau distillée. Les plus grosses particules (diamètres compris entre 300 et 400  $\mu\text{m}$ ) sont repérées à l'aide du microscope optique du système d'ablation laser directement à la surface des feuilles non lavées à l'eau. Dans les conditions opératoires utilisées, la limite de détection de l'uranium atteint 0,6  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . L'étude montre que des étapes de lavages à l'eau des feuilles éliminent les particules minérales, mais également la plupart des particules d'uranium (80%). Seules les particules d'uranium et les particules minérales fixées dans les anfractuosités diverses présentes à la surface des feuilles ne sont pas éliminées. Dans le cadre de notre étude, il est donc primordial d'éviter de prélever les feuilles à l'issue d'épisodes pluvieux afin d'accroître la probabilité de détection des particules.

### V.2.3.c. Imagerie par LA-ICP-MS

L'analyse de la distribution spatiale des éléments chimiques (imagerie ou cartographie) à la surface d'échantillons solides comme dans des plantes ou dans certains organes (comme le cerveau) est d'un intérêt croissant pour les sciences de la vie [42]. Cette information permet de mieux

comprendre le rôle de certains éléments dans le développement des êtres vivants mais aussi d'élucider les mécanismes d'assimilation des éléments chimiques toxiques et d'identifier leurs zones de fixation préférentielle pour les organismes étudiés [43].

Plusieurs auteurs ont utilisé le couplage ablation laser – ICP-MS pour réaliser des cartographies des concentrations en métaux, métalloïdes et les non-métaux dans des végétaux [43-48]. Grâce à la résolution spatiale de l'ablation laser, les auteurs ont pu déterminer les zones de rétention préférentielles ainsi que les voies de transferts possibles des éléments étudiés [43-48].

La réalisation de cartographies par LA-ICP-MS exige une excellente résolution spatiale, de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ . Celle-ci est principalement déterminée par : i) le diamètre du faisceau laser, qui doit être le plus fin possible [44] ; ii) le volume de la cellule d'ablation utilisée, qui doit être le plus faible possible. Ainsi, les cellules dites à « rinçage rapide » de très faibles volumes sont privilégiées pour l'imagerie [3].

Enfin, certains auteurs [43, 48-50] ont utilisé le couplage LA-ICP-MS pour quantifier les différents éléments (Cu, Ag, K, Mg, etc.) présents dans l'échantillon. Cependant, il existe très peu de matériaux de référence de matrice végétale [49]. Plusieurs techniques sont utilisées pour contourner ce problème. Wu et al. [43, 48] ont considéré un matériau de référence commercial constitué de feuilles préalablement séchées, broyées et pastillées puis dopées avec différentes concentrations connues en éléments chimiques afin d'établir des courbes d'étalonnage. Kötschau et al. [45] ont utilisé les concentrations obtenues après dissolution et analyse ICP-MS d'une fraction de chaque échantillon afin de corrélérer les intensités mesurées par LA-ICP-MS avec les concentrations connues.

### **V.3. Préparation d'échantillons synthétiques**

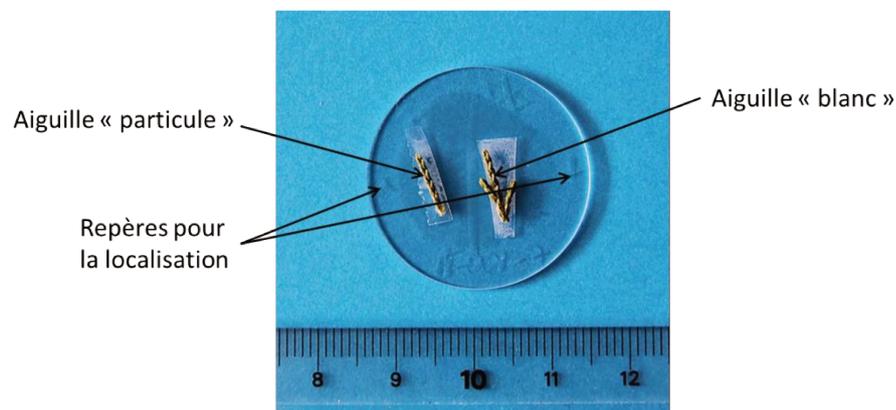
La méthode d'analyse particulière par couplage LA-ICP-MS, présentée dans le chapitre II et utilisée dans le chapitre III pour effectuer l'analyse de particules d'uranium déposées sur des disques de polycarbonate ou de graphite, est ici appliquée à la mesure de particules d'uranium déposées à la surface d'un végétal. La méthode de préparation de ces échantillons, dits « synthétiques », censés être représentatifs d'un échantillon réel, est présentée dans la suite. Les expérimentations décrites dans ce chapitre ont été réalisées avec des aiguilles d'un sapin (*juniperus* « Old Gold ») sur lesquelles ont été déposées des particules ICSM provenant d'un lot n'ayant pas subi d'étape de recuit.

La préparation d'un échantillon synthétique doit respecter trois contraintes :

## Chapitre 5 : Etude de la faisabilité de l'analyse de particules d'uranium à la surface de feuilles d'arbres par LA-ICP-MS/MC

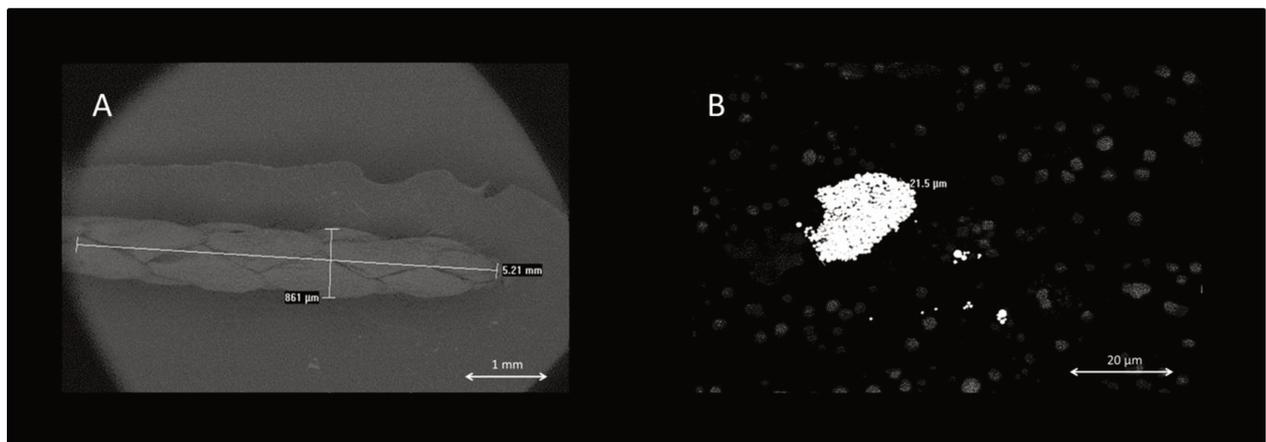
- la cire foliaire de l'aiguille doit rester intacte pour une adhésion satisfaisante des particules ;
- les particules doivent être isolées les unes des autres d'au moins 50  $\mu\text{m}$  (diamètre du faisceau laser utilisé) ;
- le dépôt des particules sur l'aiguille ne doit pas présenter de risques de contamination pour le laboratoire.

Pour cela deux techniques ont été utilisées : i) les particules en suspension dans de l'eau sont déposées directement sur l'aiguille ; ii) les particules en suspension dans de l'éthanol sont déposées avec du collodion sur l'aiguille. L'avantage de l'eau est de ne pas altérer la cire foliaire, contrairement aux solvants (éther et éthanol) du collodion qui sont susceptibles de la dégrader. Lors de la préparation des échantillons, une aiguille de sapin « vierge » (sans dépôt) est toujours analysée comme « blanc » lors de la même session analytique que l'aiguille sur laquelle les particules ont été déposées. Les deux aiguilles de sapin sont fixées avec un scotch double-face sur un disque de polycarbonate (Figure 43).



**Figure 43.** Photographie des échantillons utilisés pour effectuer l'analyse des particules d'uranium à la surface des aiguilles : aiguille sur laquelle ont été déposées les particules (gauche) et aiguille servant de blanc (droite).

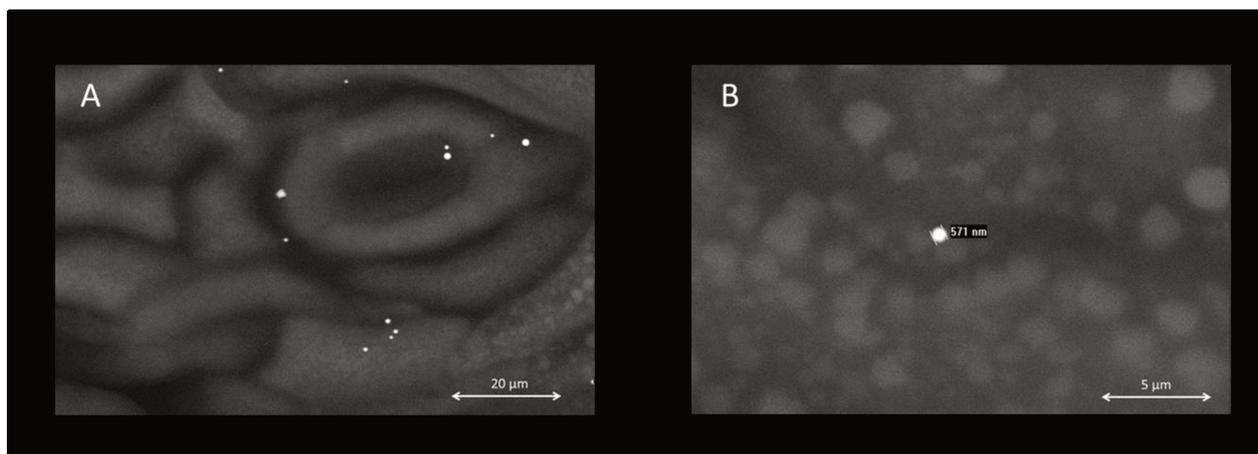
Les aiguilles de sapin sur lesquelles ont été déposées des particules sont ensuite observées avec un Microscope Electronique à Balayage (MEB, Philips-FEI XL30 ESEM, Eindhoven, Pays-Bas). Les aiguilles de sapin mesurent en moyenne moins d'un mm de large et moins de 10 mm de long, comme illustré sur la Figure 44A. Avec la méthode de dépôt dans de l'eau, les particules ne sont pas isolées mais sont regroupées en quelques amas de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  (Figure 44B). Ces dépôts ne sont donc pas adaptés à la simulation d'échantillons « réels » pour lesquels les particules ne sont pas agglomérées.



**Figure 44.** Micrographie MEB (mode d'électrons rétrodiffusés) d'une aiguille de sapin (A) et d'un amas de particules obtenu avec la méthode de dépôt dans de l'eau (B).

La formation de ces amas peut s'expliquer par la longue durée d'évaporation de l'eau par rapport à l'éther et l'éthanol et par le faible étalement des gouttes sur l'aiguille. Les particules d'uranium sont donc davantage concentrées lors de l'évaporation des gouttes et ont manifestement tendance à se regrouper en amas. Par la suite, les dépôts seront donc effectués avec le mélange éthanol/collodion.

Avec le second protocole de dépôt, les particules sont dispersées sur une aiguille (Figure 45A). Les particules, apparaissant sous la forme de points blancs sur l'image, sont bien séparées les unes des autres (Figure 45B). L'isolement des particules étant l'un des critères prioritaires pour la création des échantillons synthétiques, cette méthode sera utilisée par la suite pour préparer des échantillons synthétiques.



**Figure 45.** Micrographies MEB de particules déposées avec de l'éthanol et du collodion sur une aiguille de sapin : vue d'ensemble de quelques particules dispersées (particules d'uranium correspondant aux points blancs) (A) et zoom sur l'une de ces particules (B). La taille de la particule est d'environ 600 nm.

## **V.4. Méthode d'analyse par LA – ICP-MS**

### **V.4.1. Description de la méthode de repérage des particules**

La seule technique utilisable au laboratoire pour effectuer le repérage de particules d'uranium présentes à la surface d'un végétal est la microscopie électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X (analyseur à dispersion d'énergie EDX). Les disques de polycarbonate et les aiguilles n'étant pas des matériaux conducteurs, l'analyse MEB s'effectue alors en mode « low-vacuum » afin de limiter les effets de charge à la surface de l'échantillon qui rend les images saturées et instables. Le vide à l'intérieur de la chambre d'analyse est légèrement dégradé avec l'ajout d'une faible pression (quelques dizaines de Pa) de vapeur d'eau. Celle-ci permet de faciliter le passage des électrons et d'éviter leur accumulation. En revanche, les aiguilles de sapin n'étant pas planes, le repérage des particules ne peut pas être automatisé.

## **V.4.2. Protocole d'analyse et méthode de calcul des rapports isotopiques**

Les paramètres de l'ablation laser sont les mêmes que ceux utilisés dans le **chapitre III**. En effet, même s'ils n'ont pas été spécifiquement optimisés pour la mesure de particules à la surface des végétaux, ces paramètres assurent l'ablation totale de la particule sans pour autant dégrader significativement le support végétal. Ainsi, les paramètres déterminés pour des supports polycarbonate ou graphite sont suffisants pour une première étude de faisabilité.

Le protocole expérimental défini dans le **chapitre II** a été utilisé pour ces analyses. Ces dernières sont donc effectuées en plasma humidifié, avec une optimisation (compromis entre la sensibilité et la stabilité du signal) des paramètres du couplage à l'aide d'une solution de bismuth. Le même protocole d'encadrement de l'analyse d'un échantillon d'intérêt par l'ablation de différents étalons particuliers est appliqué. Le temps d'intégration est toujours de 131 ms et la configuration du système de détection de l'ICP-MS est la même que dans le **chapitre III**. La méthode de détection des signaux provenant d'une particule et le traitement des données brutes ainsi que les corrections appliquées ont été détaillés dans le **chapitre II**. Ils ne seront donc pas rappelés dans ce chapitre. La méthode de calcul des rapports isotopiques utilisée est l'intégration pondérée car cette méthode donne les résultats les plus justes pour les signaux de faibles intensités. Les particules ICSM analysées sont relativement petites (diamètres voisins de 800 nm).

## **V.5. Résultats et discussions**

### **V.5.1. Bruit de fond en uranium**

Afin d'évaluer le bruit de fond en uranium produit par la matière végétale, plusieurs tirs ont été effectués sur une aiguille sans dépôt de particules, éthanol ou collodion. La méthode de détermination du bruit de fond est la même que celle utilisée dans le **chapitre III**. Les signaux ont été intégrés sur 40 cycles, soit la durée moyenne d'un signal obtenu pour une particule d'uranium. La ligne de base a également été intégrée pendant 40 cycles avant le début du tir d'ablation laser. Tous les résultats sont regroupés dans le Tableau 26..

**Tableau 26.** Blancs moyens (en coups) obtenus pour plusieurs répétitions sur une aiguille de sapin. Les incertitudes sont des écarts-types sur toutes les mesures effectuées.

Support		$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
Aiguille de sapin	Avant l'ablation	$5 \pm 1$	$62 \pm 6$	$8 \pm 2$	$(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-2}$
	Pendant l'ablation	$6 \pm 3$	$65 \pm 8$	$8 \pm 2$	$(1,4 \pm 0,9) \times 10^{-2}$

Il apparaît que, pour tous les isotopes de l'uranium, aucune variation du signal intégré sur la même durée n'est observée entre la ligne de base et les signaux mesurés lors de l'ablation du support. Nous pouvons donc en déduire que l'aiguille de sapin ne contient pas d'uranium à des niveaux détectables et que son ablation ne produit pas d'espèces polyatomiques susceptibles d'interférer avec les isotopes de l'uranium. Nous pouvons également constater qu'il ne s'est pas produit de réémission de fragments d'ablations antérieures déposés à l'intérieur de la cellule d'ablation ou sur les parois du tube de transfert de l'aérosol produit par l'ablation laser, lors de ces mesures de bruit de fond.

### V.5.2. Performances expérimentales

Les analyses de particules déposées sur l'aiguille de sapin ont été effectuées en deux sessions d'analyses pendant deux journées différentes. Les appareils ont été nettoyés entre les deux séries d'analyses. Les paramètres du système d'ablation laser, du système de désolvatation et de l'ICP-MS sont restés les mêmes et les performances obtenues à l'issue des optimisations quotidiennes se sont avérées similaires. Cependant, lors de la deuxième session d'ablation, une augmentation du bruit de fond a été observée (voir la Figure 46). Le bruit de fond considéré ici est la somme des signaux mesurés pendant les 10 secondes avant le début de l'ablation d'une particule. Cette augmentation est particulièrement visible pour les isotopes mineurs mais est peu marquée pour les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ . Elle peut être corrélée avec une diminution de la sensibilité. En effet, avant et après chacune des sessions d'analyses, dix ablations du verre NIST 614 de concentration en uranium homogène, ont été effectuées. Les signaux en  $^{238}\text{U}$  intégrés obtenus pour ces deux sessions et les signaux obtenus pour le même verre lors d'une session d'analyse typique de particules ICSM déposées sur un disque de graphite sont représentés sur la Figure 47.

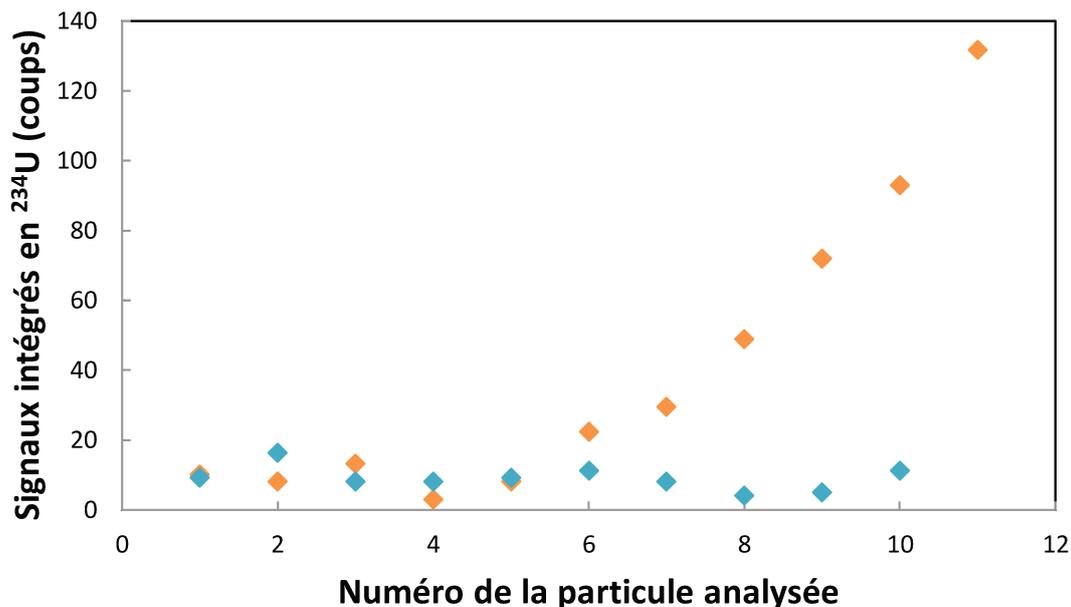


Figure 46. Comparaison de l'évolution des signaux intégrés en  $^{234}\text{U}$  des blancs pendant les 10 secondes avant l'ablation d'une particule ICSM déposée sur des végétaux lors de deux journées d'analyses. La première journée est représentée par les symboles bleus et la seconde par les symboles oranges.

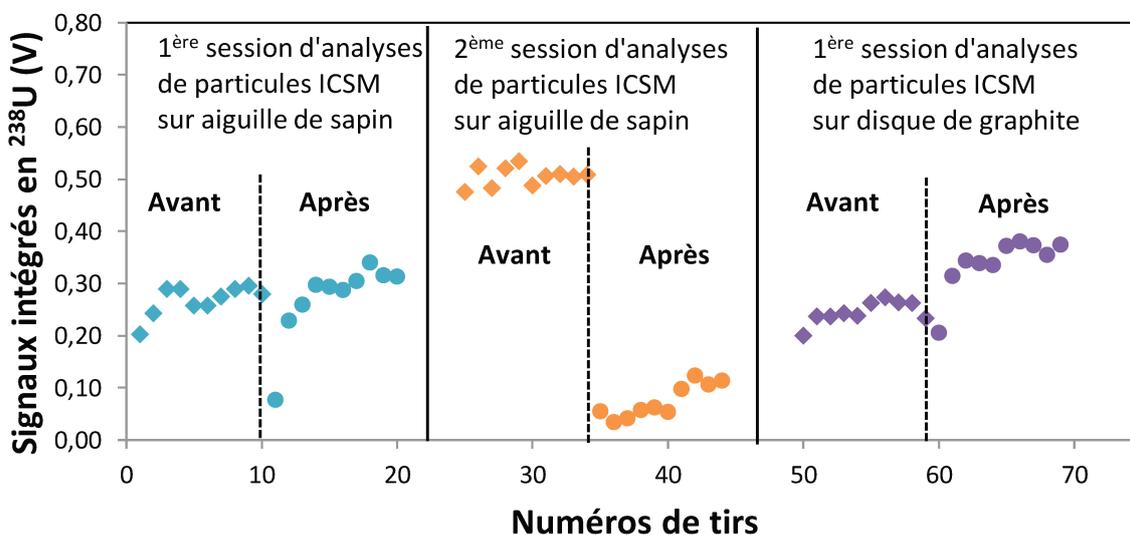


Figure 47. Comparaison de l'évolution des signaux intégrés totaux en  $^{238}\text{U}$  des NIST 614 ablatés avant (losanges) et après (ronds) l'analyse de particules ICSM sur trois journées d'analyses (deux sur des végétaux et une sur disque de graphites). La faible intensité de la première mesure (environ 0,1 V) après analyse des végétaux lors de la première session (ronds bleus) est due à une température de fonctionnement insuffisante du laser qui ne délivre donc pas assez d'énergie pour ablater efficacement le verre.

**Chapitre 5 : Etude de la faisabilité de l'analyse de particules d'uranium à la surface de feuilles d'arbres par LA-ICP-MS/MC**

Ainsi, lors de la deuxième session, une perte de sensibilité d'un facteur 5 environ est observée à l'issue de l'analyse, alors que lors de la première session, la sensibilité est restée constante. Or, pour les différentes analyses effectuées à partir de cet échantillon, la quantité de matière est identique. Il faut noter que la sensibilité obtenue pour le verre NIST lors de la première session est similaire à celle obtenue lors de la session d'analyse typique des particules ICSM déposées sur un disque de graphite.

La perte de sensibilité lors d'une même série d'analyses est aussi visible sur les signaux mesurés pour les particules ICSM elles-mêmes lors des deux sessions. Ainsi, la moyenne quotidienne des signaux intégrés pour les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}$  est respectivement inférieure d'un facteur 1,6 et 2 entre la deuxième session par rapport à la première session. Toutefois, ces variations influencent peu la reproductibilité et la justesse des résultats obtenus (Tableau 27).

**Tableau 27.** Comparaison des résultats obtenus lors de l'analyse des particules ICSM entre la première et la seconde session d'analyses. Les incertitudes correspondent aux écart-types sur les résultats obtenus.

		$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
<b>Session n°1</b>	Signal intégré moyen pour l'isotope $^{235}\text{U}$ ou $^{234}\text{U}$	8900 ± 19500	120
	Incertitude-type relative moyenne (%)	3,7 ± 2,5	17 ± 9
	Biais relatif / valeur attendue (%)	1,0 ± 1,2	0,4 ± 2,9
<b>Session n°2</b>	Signal intégré moyen pour l'isotope $^{235}\text{U}$ ou $^{234}\text{U}$	5500 ± 4600	55 ± 40
	Incertitude-type relative moyenne (%)	2,5 ± 1,1	15 ± 6
	Biais relatif / valeur attendue (%)	- 0,3 ± 1,5	3,4 ± 6,3

Il apparaît également que les intensités des signaux obtenus pour l'analyse des particules ICSM sont beaucoup plus faibles lorsque les particules sont déposées sur l'aiguille de sapin que lorsque le dépôt est réalisé sur disque de graphite. Cette perte de sensibilité est encore plus flagrante après prise en compte de la taille des particules. En effet, les particules déposées sur le disque de graphite sont en moyenne deux fois plus petites (et devraient donc contenir 8 fois moins d'atomes que les particules déposées sur l'aiguille de sapin) alors que les signaux mesurés sont en moyenne 25 fois plus élevés. La

perte d'intensité causée par le passage à la matrice végétale est donc d'environ un facteur 200. Or, au moins pour l'une des séries effectuées sur l'aiguille de sapin, la sensibilité pour le verre NIST 614 est similaire à celles obtenues pour les sessions d'analyses effectuées sur des disques de graphite. Cette perte d'intensité pourrait être liée à un effet de matrice engendré par une quantité de matière introduite dans l'ICP trop élevée dans le cas de l'ablation pratiquée sur le végétal ou bien à une perte de sensibilité intrinsèque à l'ICP-MS. Cependant, cette dernière hypothèse est peu probable car les intensités mesurées avec le verre NIST 614 après chaque session d'analyses sont soit similaires (1<sup>ère</sup> session) soit inférieures, mais dans une proportion beaucoup plus limitée (facteur 5) que la perte de signal observée pour les particules ICSM. Par conséquent, la première hypothèse est la plus vraisemblable. Elle est d'ailleurs corroborée par l'observation d'un encrassement visible des cônes après les deux sessions d'analyse. Ce dernier est le signe de dépôt important de matière issue de l'ablation laser.

Pour confirmer ce phénomène de perte d'intensité et en déterminer la cause exacte, il sera nécessaire de réaliser d'autres sessions d'analyses de particules déposées sur des végétaux. De plus, des mesures de profilométrie s'avèrent nécessaires afin de déterminer si la quantité de matière ablatée lors de l'analyse de végétaux est supérieure à celle ablatée lors de l'analyse de disques de polycarbonate ou de graphite.

### **V.5.3. Résultats des analyses de particules d'uranium naturel**

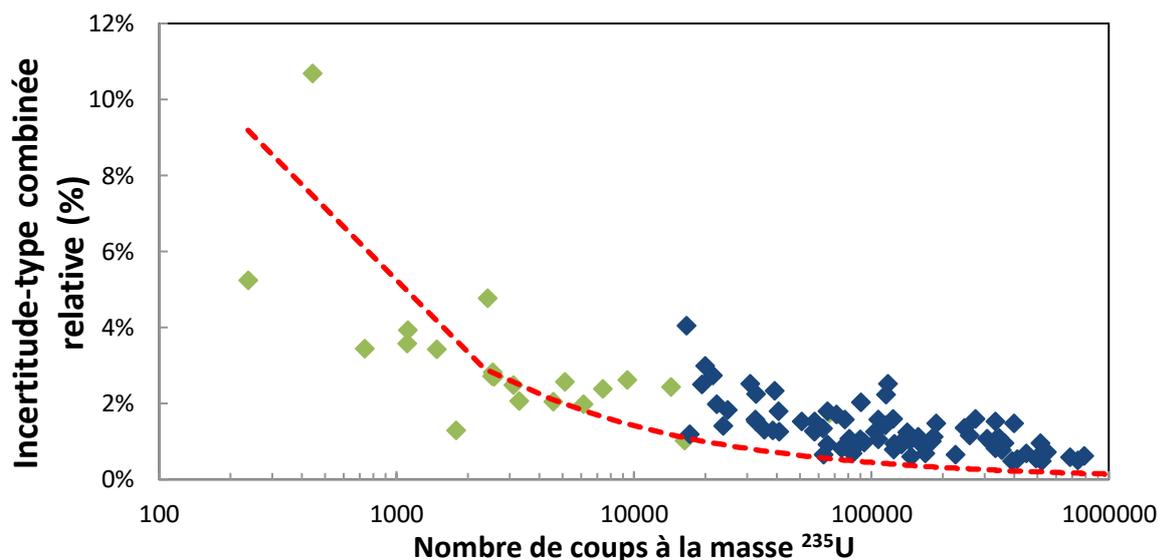
Pour mener cette étude, des particules produites par l'ICSM ont été analysées. Il convient de noter que ces particules n'ont pas subi d'étape de recuit et peuvent donc être dégradées par l'action du collodion (voir [chapitre III](#)). D'après les observations réalisées par MEB, le diamètre des particules analysées variait entre 300 et 1400 nm. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 28 puis comparés avec ceux présentés dans le [chapitre III](#).

**Tableau 28.** Résultats obtenus dans le cas de particules ICSM déposées sur une aiguille et comparaison avec ceux présentés pour des particules déposées sur un disque de graphite (chapitre III). Dans les deux cas, les particules sont déposées dans un mélange éthanol/collodion. Les rapports isotopiques sont calculés avec la méthode d'intégration pondérée. Tous les résultats sont corrigés du décalage temporel, des biais de masse et des facteurs de gain entre détecteurs.

Particules ICSM	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$		$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	
	Aiguille de sapin	Disque de graphite	Aiguille de sapin	Disque de graphite
<b>Nombre de particules analysées</b>	21	77	18	75
<b>Rapport isotopique attendu</b>	$(7,255 \pm 0,004) \times 10^{-3}$	$(7,254 \pm 0,003) \times 10^{-3}$	$(5,46 \pm 0,03) \times 10^{-5}$	$(5,53 \pm 0,03) \times 10^{-5}$
<b>Rapport isotopique moyen</b>	$7,284 \times 10^{-3}$	$7,259 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-5}$	$5,53 \times 10^{-5}$
<b>Ecart-type relatif de répétabilité</b>	1,4 %	1,0 %	5,1 %	8,6 %
<b>Incertitude-type combinée relative moyenne</b>	3,1 %	1,3 %	37,4 %	12,0 %
<b>Incertitude-type relative minimale - maximale</b>	1,0 % - 10,7 %	0,4 % - 4,0 %	14,0 % - 84,8 %	3,3 % - 32,8 %
<b>Biais relatif / valeur attendue</b>	0,4 %	0,07 %	2,1 %	- 0,01 %

Comme dans les chapitres précédents, les écarts-types de répétabilité sont proches des moyennes des incertitudes-types combinées ce qui est encore une fois un indicateur favorable pour la cohérence des calculs d'incertitudes. Pour le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , les incertitudes-types relatives de la plupart des particules sont inférieures à 3 %. L'incertitude-type la plus élevée observée (10,7 %) correspond à une particule dont les signaux sont proches du bruit de fond de la cage de Faraday (seulement deux fois plus élevés). D'ailleurs, le signal obtenu pour l'isotope  $^{234}\text{U}$  ne diffère pas significativement du bruit de fond pour cette particule. Un examen détaillé des résultats montre que, à l'instar des résultats présentés dans le chapitre III, on n'observe pas de corrélation entre la taille des particules et les intensités des signaux mesurés par ICP-MS.

De plus, lorsqu'une matrice végétale est utilisée au lieu d'une matrice graphite, les incertitudes-types combinées sont significativement plus élevées respectivement d'un facteur 3 et 2,5 pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Comme le montrent la Figure 48 et la Figure 49, cette augmentation des incertitudes-types peut être liée à des nombres de coups mesurés sur le végétal pour les isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$  largement inférieurs à ceux déterminés pour le disque de graphite (cf. [Tableau 29](#)).



**Figure 48.** Variation des incertitudes-types combinées relatives associées aux rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope  $^{235}\text{U}$ , relevée pour l'ensemble des particules déposées sur l'aiguille de sapin (losanges verts) et sur le disque de graphite (losanges bleus). La ligne rouge en pointillés représente l'écart-type calculé à partir de la loi de Poisson.

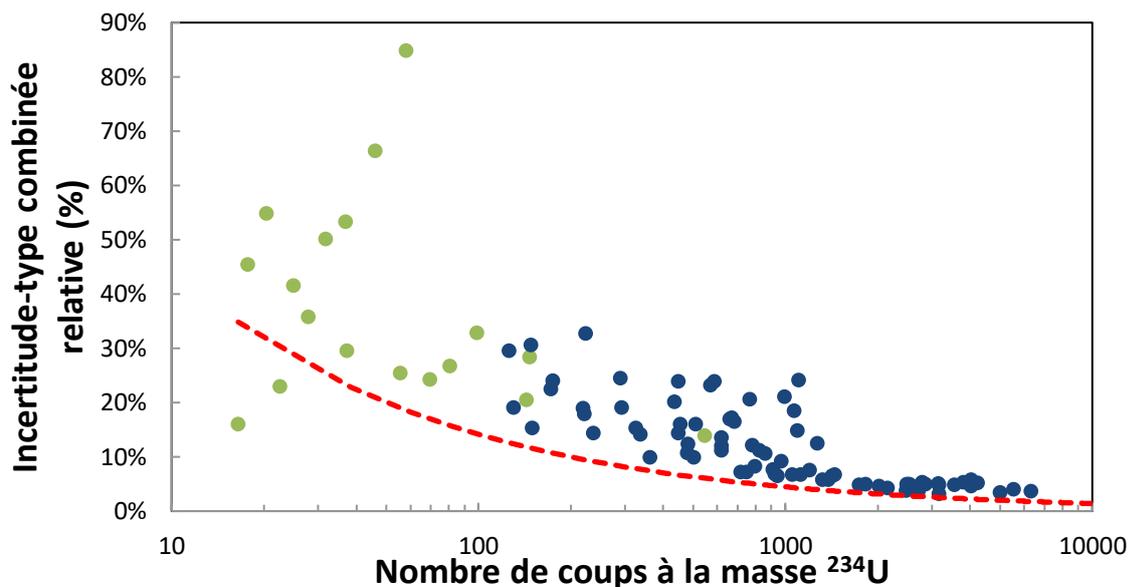


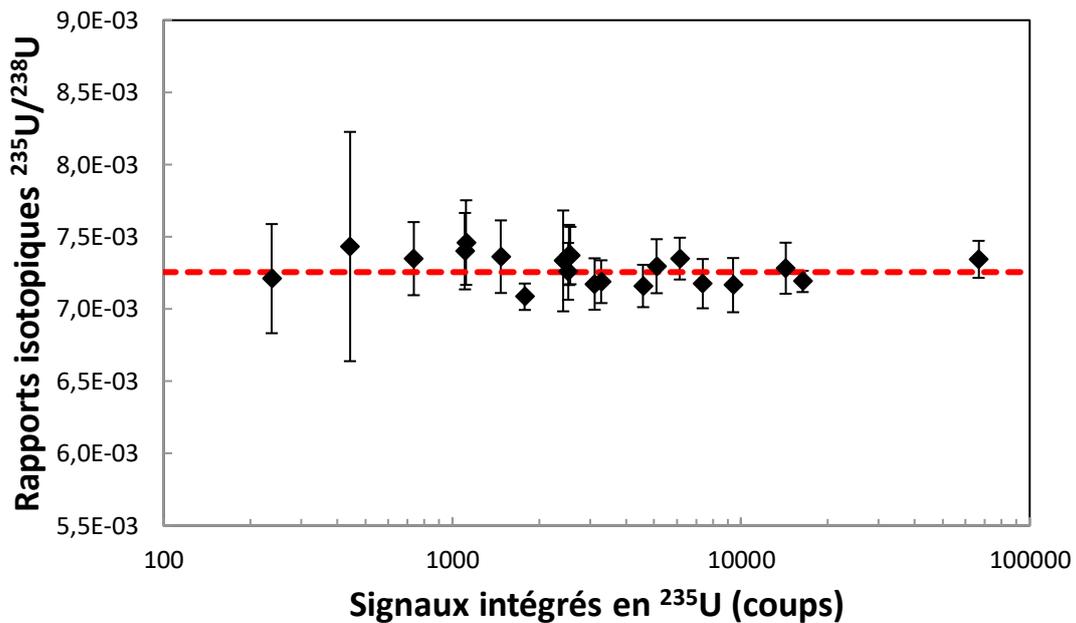
Figure 49. Variation des incertitudes-types combinées relatives associées aux rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope  $^{234}\text{U}$ , relevée pour l'ensemble des particules déposées sur l'aiguille de sapin (losanges verts) et sur le disque de graphite (losanges bleus). La ligne rouge en pointillés représente l'écart-type calculé à partir de la loi de Poisson.

Tableau 29. Comparaison des nombres de coups moyens, minimal et maximal obtenus pour des particules déposées sur une aiguille de sapin ou sur un disque de graphite.

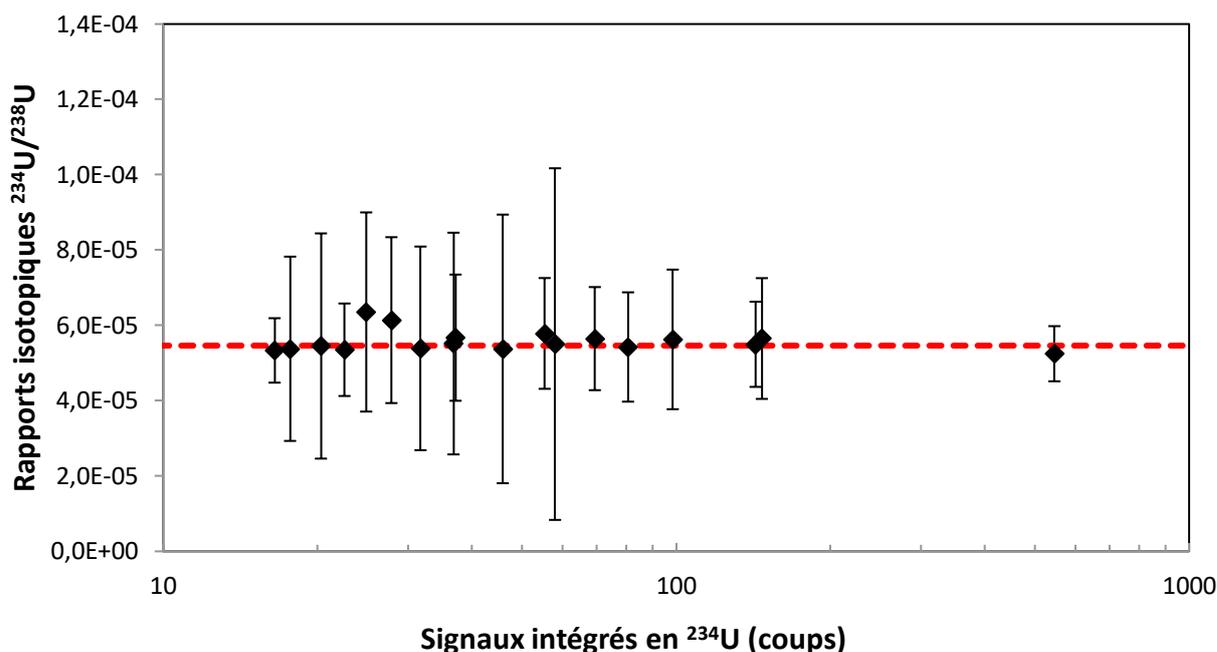
Support	Nombre de coups	Moyen	Minimal	Maximal
Aiguille de sapin	$^{234}\text{U}$	90	16	550
	$^{235}\text{U}$	7 300	240	66 500
Disque de graphite	$^{234}\text{U}$	1 440	125	6 300
	$^{235}\text{U}$	183 500	16 600	787 200

Bien que les incertitudes-types combinées calculées pour les particules déposées sur l'aiguille de pin soient généralement largement supérieures à celles déposées sur le disque de graphite, elles diminuent tout de même lorsque le nombre de coups intégrés augmente. De plus, à nombres de coups similaires, les incertitudes-types sont proches lors des analyses sur l'aiguille de sapin et sur le disque de graphite. Ainsi, il est possible de supposer que pour des signaux plus élevés, des incertitudes-types combinées similaires à celles obtenues pour les particules déposées sur disque de graphite auraient pu être obtenues.

Les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ainsi que les incertitudes-types associées sont respectivement tracés en fonction des nombres de coups correspondant pour les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}$  sur la Figure 50 et sur la Figure 51. Nous pouvons constater que tous les rapports mesurés sont en bon accord avec ceux attendus en considérant les incertitudes combinées élargies avec un facteur d'élargissement de 2.



**Figure 50.** Variation du rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope  $^{235}\text{U}$ , obtenue pour 21 particules ICSM. Les incertitudes correspondent à des incertitudes-types combinées. La ligne rouge en pointillés signale la valeur attendue.



**Figure 51.** Variation du rapport isotopique  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction des nombres de coups intégrés pour l'isotope  $^{234}\text{U}$ , obtenue pour 18 particules ICSM. Les incertitudes correspondent à des incertitudes-types combinées. La ligne rouge en pointillés signale la valeur attendue.

Les écarts relatifs à la justesse sont respectivement représentés sur la Figure 52 et sur la Figure 53 pour les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Bien que les nombres de coups intégrés soient largement inférieurs, les écarts à la justesse calculés pour les particules déposées sur l'aiguille de pin sont comparables à celles des particules présentes sur le disque de graphite, aussi bien pour le rapport isotopique  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  que pour le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

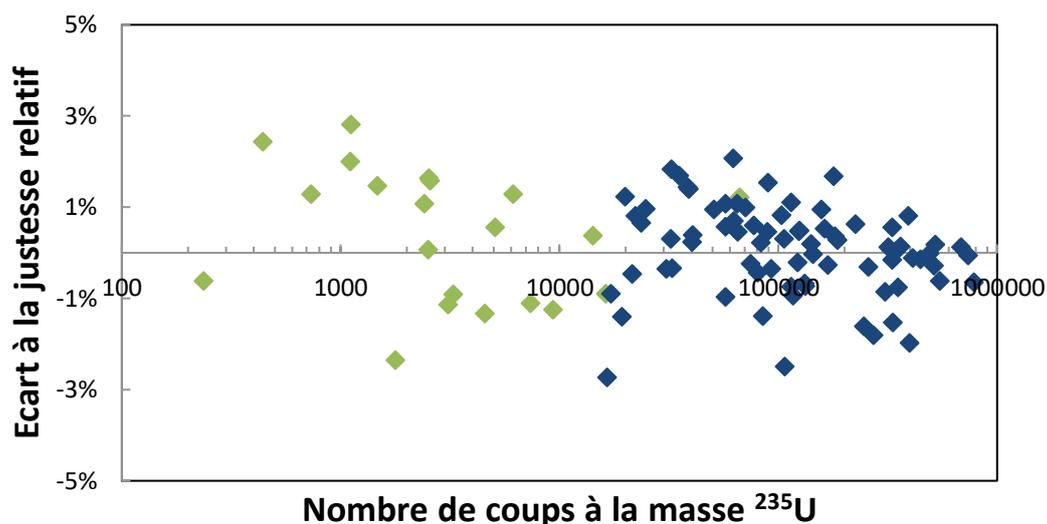


Figure 52. Variation des écarts à la justesse relatifs par rapport aux valeurs attendues pour les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction des nombres de coups intégrés de  $^{235}\text{U}$  obtenues pour les particules déposées sur l'aiguille de sapin (losanges verts) et le disque de graphique (losanges bleus).

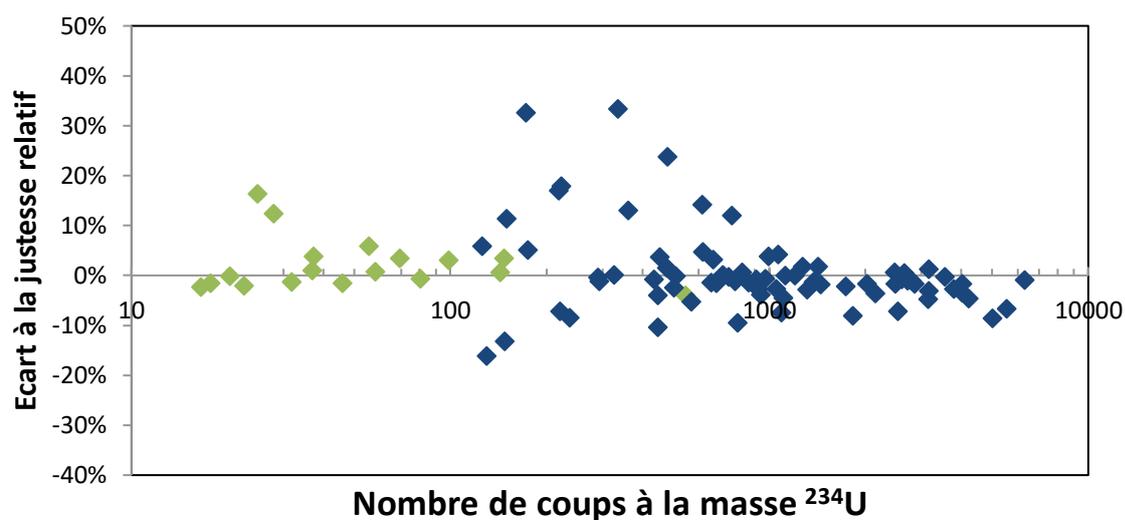


Figure 53. Variation des écarts à la justesse relatifs par rapport aux valeurs attendues pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  en fonction des nombres de coups intégrés de  $^{234}\text{U}$  obtenues pour les particules déposées sur l'aiguille de sapin (losanges verts) et le disque de graphique (losanges bleus).

Les écarts à la justesse des moyennes des rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  (ou « biais ») sont respectivement de 2,1 % et 0,4 %. Ces écarts sont plus élevés que ceux obtenus pour des particules ICSM déposées sur un disque de graphique (- 0,01 % et 0,07 % respectivement pour les rapports

## Chapitre 5 : Etude de la faisabilité de l'analyse de particules d'uranium à la surface de feuilles d'arbres par LA-ICP-MS/MC

---

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ). Cependant, les moyennes des valeurs absolues des écarts par rapport aux valeurs attendues pour les deux rapports isotopiques ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) sont similaires pour les particules déposées sur les deux supports. En effet, dans le cas des particules déposées sur une aiguille de sapin, on obtient respectivement des écarts de  $(3,6 \pm 4,3) \%$  et de  $(1,3 \pm 0,7) \%$  pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Alors que pour les particules déposées sur un disque de graphite, les écarts sont respectivement de  $(5,2 \pm 6,7) \%$  et de  $(1,0 \pm 0,6) \%$  pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Dans les deux cas, les incertitudes correspondent à des écarts-types sur les valeurs absolues des écarts à la justesse. Ainsi, nous constatons que le changement de support ne modifie pas l'exactitude des rapports isotopiques.

En conclusion, le couplage LA-ICP-MS/MC permet donc d'effectuer des analyses isotopiques directes sur des particules déposées sur des végétaux si celles-ci ont été repérées préalablement par MEB/EDX. Cependant, dans le cas de l'analyse particulaire à partir d'une aiguille de sapin par rapport à l'analyse de particules déposées sur un disque de graphite, nous observons quelques limitations : i) l'intensité des signaux est beaucoup plus faible (d'un facteur 150 à 200 environ à taille de particule constante) et, par conséquent, les limites de détections associées sont plus élevées ; ii) les incertitudes et les reproductibilités externes sont un peu plus élevées (d'un facteur 2,5 environ). Toutefois, ces observations, effectuées à partir de seulement deux sessions d'analyses, sont à confirmer par l'analyse d'autres séries de particules de référence déposées sur des aiguilles de sapin.

### V.5.4. Problématiques de la localisation des particules

Le repérage et la relocalisation des particules sont des aspects essentiels de l'analyse directe de particules déposées sur des végétaux. Cependant, le caractère isolant de la matrice végétale limite les capacités de la technique MEB/EDX pour le repérage. En effet, la recherche des particules ne peut pas être automatisée et nécessite donc beaucoup plus de temps. De plus, la qualité des images électroniques est nettement dégradée par rapport à une observation réalisée sur un support conducteur. La relocalisation est également moins précise que pour des particules déposées sur des disques de carbone en raison de la variabilité de l'épaisseur des feuilles. Ainsi, la focalisation du laser doit être effectuée systématiquement sur chaque particule ablatée. Enfin, à cause de l'épaisseur de la matrice, les repères ne sont pas à la même hauteur que les particules ce qui peut fausser légèrement les calculs de relocalisation.

En conclusion, la détection, la localisation et la relocalisation des particules d'uranium à la surface des échantillons végétaux requièrent encore des améliorations. Une autre manière de procéder consisterait à extraire les particules des végétaux puis à les déposer sur un support adapté à la technique de localisation choisie : disque de polycarbonate pour les traces de fissions ou disque de graphite pour le MEB/EDX. Toutefois, il serait préférable dans ce cas d'effectuer l'analyse particulaire sur disque graphite à l'aide de la technique SIMS qui présente d'excellentes reproductibilité et justesse. Une méthode d'extraction des particules a été décrite par Buchmann et al. [14] sur des aiguilles de sapin. Toutefois, la mise en œuvre de cette méthode allonge le temps d'analyses de une à deux journées. Ainsi, si une réponse rapide est exigée, l'utilisation d'un repérage par MEB/EDX suivie d'une analyse par LA-ICP-MS pourrait conduire à gain de temps substantiel par rapport à la mise en œuvre d'une extraction des particules, suivie d'une analyse par SIMS (typiquement une journée d'analyses contre deux à trois jours).

Une autre méthode d'analyse particulaire possible serait de réaliser une cartographie isotopique par LA-ICP-MS de toute la surface de l'échantillon. Dans ce cas, aucun repérage préalable par MEB/EDX n'est nécessaire. Cette méthode a été utilisée par plusieurs auteurs pour l'analyse de plusieurs éléments chimiques (Pb, Cu, K, Mn, P, S, etc.) [43-49]. Les critères importants pour réaliser une cartographie isotopique à l'échelle micrométrique sont la résolution spatiale du laser (diamètre du faisceau), l'utilisation d'une cellule d'ablation à rinçage rapide, une connexion très courte entre la cellule d'ablation et le plasma et une durée d'intégration la plus faible possible pour l'ICP-MS. L'utilisation de l'*icp*TOF, dont la capacité à effectuer des mesures isotopiques a été démontrée au sein du chapitre IV, semble constituer un choix pertinent par sa rapidité d'acquisition (30,3  $\mu$ s). Cependant, les limitations présentées dans le paragraphe V.5.2, doivent être prises en compte et peuvent dégrader la justesse et la reproductibilité des mesures. De plus, quel que soit l'ICP-MS utilisé, nous pouvons craindre la formation de dépôts considérables de matières carbonées à la surface des cônes d'échantillonnage et d'écèlement [51]. En effet, nous avons vu que des analyses ponctuelles de particules d'uranium sur une aiguille de pin produisent un encrassement notable des cônes, phénomène très probablement accentué lors de l'analyse de la totalité de la surface.

## V.6. Bilan du chapitre

Cette étude a montré que l'analyse directe de particules d'uranium à la surface d'un échantillon végétal par le couplage ns-LA-ICP-MS est possible. La mise en œuvre sur une aiguille de sapin de la méthode développée précédemment a permis de mesurer des rapports isotopiques avec des incertitudes légèrement supérieures à celles obtenues pour l'analyse de particules d'uranium naturel similaires déposées sur du graphite. Le changement de matrice influence peu la justesse de la méthode. Si un nombre suffisant de particules est analysé, les biais moyens sont inférieurs à 0,1 % pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . La méthode doit tout de même être testée avec d'autres séries de particules afin de confirmer ces résultats.

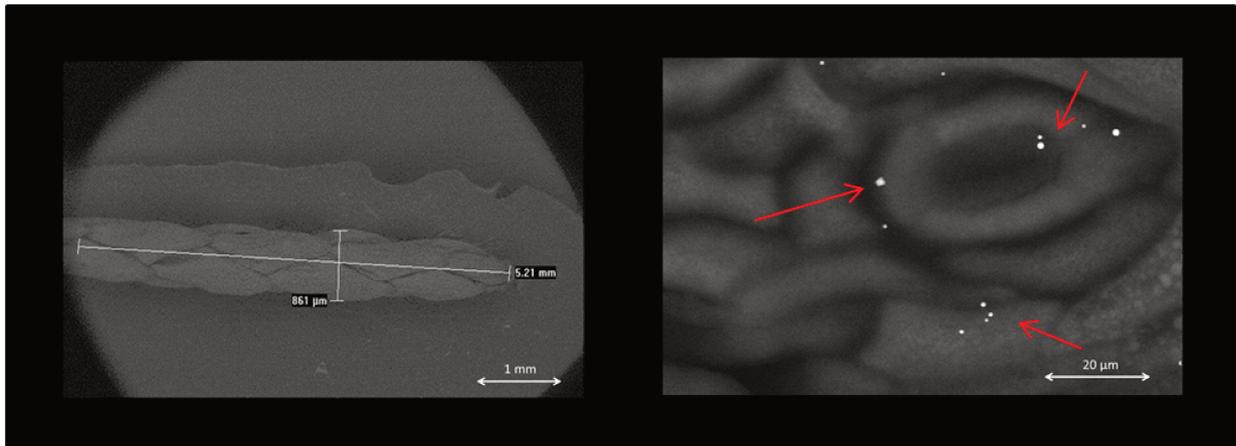
Cependant, pour les deux sessions d'analyses réalisées, les signaux obtenus pour les particules d'uranium déposées sur l'aiguille de sapin sont très nettement inférieurs, d'un facteur 200 environ, à ceux obtenus avec des particules contenant le même nombre d'atomes déposées sur un disque de graphite. Par ailleurs, les analyses par LA-ICP-MS du verre NIST 614 effectuées avant et après chaque session analytique présentent une augmentation du bruit de fond (d'un facteur  $\sim 13$ ) ainsi qu'une chute de la sensibilité (d'un facteur  $\sim 5$  lors de l'une des deux sessions). Cependant, ces variations ne sont pas systématiques. Elles pourraient être liées à un effet de matrice causé par la matière végétale ablatée. Avec une telle perte de sensibilité, la mesure des isotopes mineurs pourrait devenir impossible pour des particules d'uranium naturel de diamètre inférieur à environ 500 nm.

Un autre inconvénient de la matrice végétale réside dans sa géométrie non-plane et dans son caractère isolant qui gênent la localisation des particules par MEB/EDX et la relocalisation à l'intérieur de la cellule d'ablation.

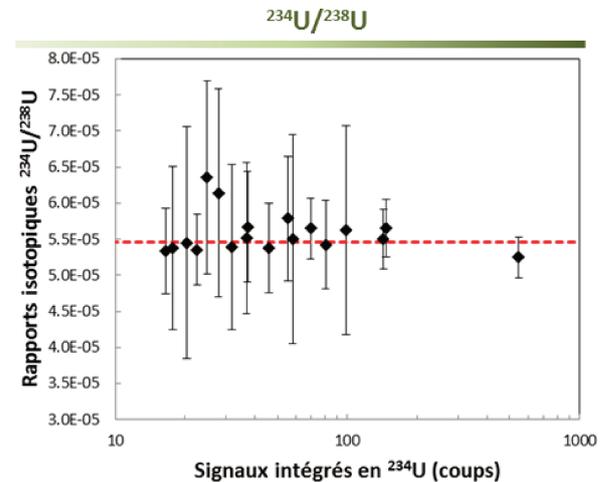
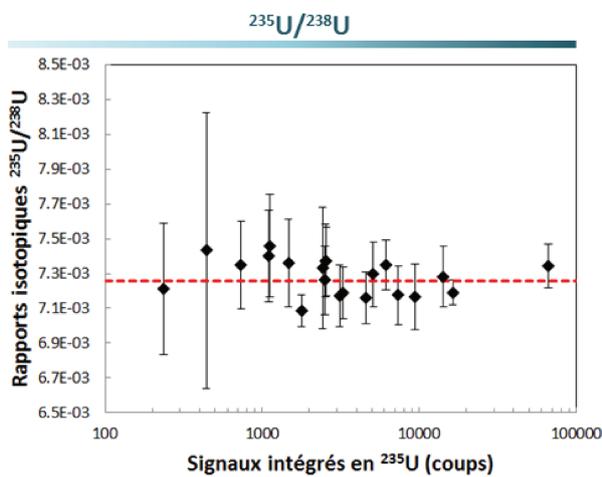
Avant de pouvoir appliquer cette méthode à des végétaux, des expérimentations supplémentaires sont nécessaires afin de valider les résultats obtenus dans cette étude. Ces mesures supplémentaires permettraient de confirmer l'observation principale qui réside dans la perte de sensibilité et, le cas échéant, de mieux comprendre ce phénomène pour y remédier. Par la suite, de nouveaux échantillons synthétiques devront être préparés avec des matrices végétales différentes afin d'évaluer la faisabilité et les performances de l'analyse pour d'autres végétaux que les aiguilles de conifères.

## Fiche résumé du chapitre V

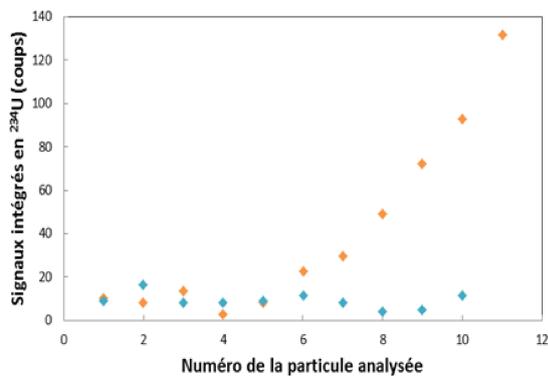
### Observation MEB des particules ICSM



### Mesure des rapports isotopiques



- ✓ Mesure des rapports isotopiques sur une aiguille de sapin sur laquelle des particules d'uranium naturel ont été déposées avec des résultats similaires à ceux obtenus pour des particules déposées sur un disque de graphite
- ✓ Pas d'influence de la matrice sur la justesse de la méthode



- ✗ Incertitudes légèrement plus élevées (facteur 3) et sensibilités plus faibles.
- ✗ Augmentation du bruit et perte de sensibilité de l'ICP-MS (facteur 200) corrélées avec des dépôts de matière importants sur les cônes de l'ICP-MS.
- ✗ Baisse de précision de la localisation des particules d'uranium par MEB/EDX en raison du caractère isolant et des irrégularités de la surface des aiguilles de conifères.

## V.7. Références

- [1] T. Punshon, B. P. Jackson, P. M. Bertsch and J. Burger, Mass loading of nickel and uranium on plant surfaces: application of laser ablation – ICP-MS, *J. Environ. Monit.* 2004, **6**, 153-159
- [2] A. Baeza, J. Guillén, Influence of the soil bioavailability of radionuclides on the transfer of uranium and thorium to mushrooms, *Applied Radiation Isotopes*, 2006, **64**, 1020-1026
- [3] D. Pozebon, G. L. Scheffler and V. L. Dressler, Recent application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: a follow-up review, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 890-919
- [4] F. Paquet, P. Houpert, E. Blanchardon, O. Delissen, C. Maubert, B. Dhieux, A. M. Moreels, S. Frelon and P. Gourmelon, Accumulation and distribution of uranium in rats after chronic exposure by ingestion, *Health physics*, 2006, **90 (2)**, 139-147
- [5] D. Donohue, Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis, *J. Alloys Compd.*, 1998, **271-273**, 11-18
- [6] N.-R. Retief, A. Avenant-Oldewage, H. du Preez, The use of cestode parasites from the largemouth yellowfish, *Labeobarbus kimberleyensis* (Gilchrist and Thompson, 1913) in the Vaal Dam, south Africa as indicators of heavy metal bioaccumulation, *Phys. Chem. Earth*, 2006, **31**, 840-847
- [7] K. C. McHugh, E. Widom, H. B. Spitz, S. E. Glover, Analysis of a sugar maple tree core for monitoring environmental uranium contamination, *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, 2016, **307**, 1691-1696
- [8] L. Leonardo, B. P. Mazzilli, S. R. Damatto, M. Saiki, S. M. Barros de Oliveira, Assessment of atmospheric pollution in the vicinity of a tin and lead industry using lichen species *Canoparmelia texana*, *J. Environ. Radioact.*, 2011, **102**, 906-910
- [9] L.J.R. Boileau, P.J. Beckett, P. Lavoie et D.H.S. Richardson, E. Nieboer, Lichens and mosses as monitors of industrial activity associated with uranium mining in northern Ontario, Canada – Part 1: Field procedures, chemical analysis and interspecies comparisons, *Environmental Pollution (Series B)*, 1982, **4**, 69-84
- [10] G. Kirchner, O. Daillant, The potential of lichens as long-term biomonitors of natural and artificial radionuclides, *Environmental Pollution*, 2002, **120**, 145-150
- [11] J. R. Thompson, P. W. Mueller, W. Fluckiger, A. J. Rutter, The effect of dust on photosynthesis and its significance for roadside plants, *Env. Poll. Series A, Ecolo. Biolo.*, 1984, **34**, 171-190
- [12] J. P. Garrec, C. Kerfourn, Effets des pluies acides et de l'ozone sur la perméabilité à l'eau et aux ions de cuticules isolées. Implication dans le phénomène de dépérissement des forêts, *Env. Exp. Botany*, 1989, **29**, 215-228
- [13] K. W. Nicholson, C. L. Rose, J. A. Garland, W. A. McKay, I. R. Pomeroy, Environmental sampling for detection of undeclared nuclear activities (SRDP R217), AEA Technology Consultancy Services, Oxfordshire, Février 1994

**Chapitre 5 : Etude de la faisabilité de l'analyse de particules d'uranium à la surface de feuilles d'arbres par LA-ICP-MS/MC**

---

- [14] J. H. Buchmann, J. E. S. Sarkis, C. Rodrigues, Environmental monitoring using to identify nuclear signatures, *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, 2003, **258**, 139-142
- [15] E. Kühn R. Hooper, D. Donohue, Intern. Symp. On Environmental Impact of Radioactive Releases, IAEA, Vienna, May 1995, p.35
- [16] IAEA, Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments, Technical Reports Series No. 472, 2010, IAEA, Vienna
- [17] Z. Ould-Dada, Dry deposition profile of small particles within a model spruce canopy, *Sci. Total Environ.*, 2002, **286**, 83–96
- [18] G. Shaw, J. G. Farrington-Smith, R. P. Kinnersley, M. J. Minski, Dry deposition of aerosol particles within model spruce canopies, *Sci. Total Environ.*, 1994, **157**, 17-23
- [19] H. Haapala, The use of SEM/EDX for studying the distribution of air pollutants in the surroundings of the emission source, *Env. Poll.*, 1998, **9**, 361-363
- [20] P. Rautio, S. Huttunen, Total vs. internal element concentrations in Scots pine needles along a Sulphur and metal pollution gradient, *Env. Poll.*, 2003, **122**, 273-289
- [21] E. R. Conte, E. Widom, D. Kuentz, Characterization and transport modeling of uranium particle from Fernald are tree bark, *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, 2016, **307**, 1675-1679
- [22] H. Sase, T. Takamatsu, T. Yoshida, Variation in amount and elemental composition of epicuticular wax in Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) leaves associated with natural environmental factors, *Can. J. Forest Res*, 1998, **28**, 87-97
- [23] H. Sase, T. Takamatsu, T. Yoshida and K. Inubushi, Changes in properties of epicuticular wax and the related water loss in Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) affected by anthropogenic environmental factors, *Can. J. Forest Res*, 1998, **28**, 87-97
- [24] T. Takamatsu, H. Sase and J. Takada, Some physiological properties of *Cryptomeria japonica* leaves from Kanto, Japan: potential factors causing tree decline, *Can. J. Forest Res*, 2001, **31**, 663-672
- [25] R. Ma, D. Bellis, C. W. McLeod, Isotopic analysis of uranium in tree bark by ICP mass spectrometry: a strategy for assessment of airborne contamination, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 4878-4881
- [26] W. J. Oldham, S. K. Hanson, K. B. Lavelle, J. L. Miller, Distribution of neptunium and plutonium in New Mexico lichen samples (*Usnea arizonica*) contaminated by atmospheric fallout, *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, 2016, **307**, 2079-2084
- [27] L. A. Di Lella, L. Frati, S. Loppi, G. Protano, F. Riccobono, Lichens as biomonitors of uranium and other trace elements in an area of Kosovo heavily shelled with depleted uranium rounds, *Atmospheric Environment*, 2003, **37**, 5445-5449
- [28] S. Loppi, F. Riccobono, Z.H. Zhang, D. Ivanov, S.A. Pirintsos, Lichens as biomonitors of uranium in the Balkan area, *Environmental Pollution*, 2003, **125**, 277-280

- [29] T. Barrelet, A. Ulrich, H. Renneberg, C.N. Zwicky, U. Krähenbühl, Assessing the suitability of Norway spruce wood as an environmental archive for sulphur, *Environmental Pollution*, 2008, **156**, 1007-1014
- [30] J.D. Edmands, D.J. Brabander, D.S. Coleman, Uptake and mobility of uranium in black oaks: implications for biomonitoring depleted uranium-contaminated groundwater, *Chemosphere*, 2001, **44**, 789-795
- [31] T. Zschau, S. Getty, C. Gries, Y. Ameron, A. Zambrano, T.H. Nash III, Historical and current atmospheric deposition to the epilithic lichen *Xanthoparmelia* in Maricopa County, Arizona, *Environmental Pollution*, 2003, **125**, 21-30
- [32] Z. Ziembik, A. Dołhańczuk-Śródka, T. Majcherczyk, Maria Waclawek, Illustration of constrained composition statistical methods in the interpretation of radionuclide concentrations in the moss *Pleurozium schreberi*, *J. Environ. Radioact.*, 2013, **117**, 13-18
- [33] P.J. Beckett, L.J.R. Boileau, P. Lavoie et D.H.S. Richardson, E. Nieboer, Lichens and mosses as monitors of industrial activity associated with uranium mining in northern Ontario, Canada – Part 2: Distance dependent uranium and lead accumulation patterns, *Environmental Pollution (Series B)*, 1984, **4**, 91-107
- [34] K. B. Lavelle, J. L. Miller, S. K. Hanson, W. B. Connick, H. B. Spitz, S. E. Glover, W. J. Oldham Jr., Measurement of plutonium,  $^{237}\text{Np}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  in the BCR 482 lichen reference material, *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, 2016, **307**, 2085-2090
- [35] S. Squadrone, N. Nurra, M. Battuello, R. M. Sartor, C. Stella, P. Brizio, M. Mantia, D. Pessani, M. C. Abete, Trace elements, rare earth elements and inorganic arsenic in seaweeds from Giglio Island (Tyrrhenian sea) after the Costa Concordia shipwreck and removal, *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **133**, 88-95
- [36] D. Fahselt, T.-W. Wu, B. Mott, Trace element patterns in lichens following uranium mine closures, *The Bryologist*, 1995, **98(2)**, 228-234
- [37] T. Mitchell, P. Sandwall, B. Rolfes, M. Lobaugh, J. Bowen, J. Elliston, S.E. Glover, H.B. Spitz, Feasibility of using dendroanalysis of uranium as a biomarker for environmental contamination, *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, 2008, **277**, 223-225
- [38] A. Yalatdinova, J. Kim, N. Baranovskaya, L. Rikhvanov, *Populus nigra* L. as a bioindicator of atmospheric trace element pollution and potential toxic impact on human and ecosystem, *Ecological Indicators*, 2017, **95(2)**, 974-983
- [39] M.E. Kylander, D.J. Weiss, T.E. Jeffries, B. Kober, A. Dolgoplova, R. Gracia-Sanchez, B.J. Coles, A rapid and reliable method for Pb isotopic analysis of peat and lichens by laser ablation-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry for biomonitoring and sample screening, *Analytica Chimica Acta*, 2007, **582**, 116-124
- [40] B. Sensuła, S. Wilczyński, L. Monin, M. Allan, A. Pazdur and N. Fagel, Variations of tree ring width and chemical composition of wood of pine growing in the area nearby chemical factories, *Geochronometria*, 2017, **44**, 226-239

- [41] A. Shaun, A. Watmough, T. C. Hutchinson, and R. D. Evans, Application of laser ablation inductively coupled plasma – mass spectrometry in Dendrochemical Analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 114-118
- [42] J. S. Becker, J. Dobrowolska, M. Zoriy and A. Matusch, Imaging of uranium on rat brain sections using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a new tool for the study of critical substructures affined to heavy metals in tissues, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2008, **22**, 2768-2772
- [43] B. Wu, Y. Chen, J. S. Becker, Study of essential element accumulation in the leaves of a Cu-tolerant plant *Elsholtzia splendens* after Cu treatment by imaging laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), *Analytica Chimica Acta*, 2009, **633**, 165-172
- [44] M. Galiová, J. Kaiser, K. Novotný, O. Samek, L. Reale, R. Malina, K. Páleníková, M. Liška, V. Čudek, V. Kanický, V. Otruba, A. Poma, A. Tucci, Utilization of laser induced breakdown spectroscopy for investigation of the metal accumulation in vegetal tissues, *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, **62**, 1597-1605
- [45] A. Kötschau, G. Büchel, J.W. Einax, C. Fischer, W. von Tümping, D. Merten, Mapping of macro and micro elements in the leaves of sunflower (*Helianthus annuus*) by Laser Ablation – ICP-MS, *Microchemical Journal*, 2013, **110**, 783-789
- [46] J. S. Becker, R.C. Dietrich, A. Matusch, D. Pozebon, V.L. Dressler, Quantitative images of metals in plant tissues measured by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, **63**, 1248-1252
- [47] M. B. B. Guerra, D. Amarasiriwardena, C. E. G. R. Schaefer, C. D. Pereira, A. A. Spielmann, J. A. Nóbrega and E. R. Pereira-Filho, Biomonitoring of lead in Antarctic lichens using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 2238-2246
- [48] B. Wu, M. Zoriy, Y. Chen, J. S. Becker, Imaging of nutriment elements in the leaves of *Elsholtzia splendens* by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), *Talanta*, 2009, **78**, 132-137
- [49] M. Galiová, J. Kaiser, K. Novotný, T. Vaculovič, M. Liška, R. Malina, K. Stejskal, V. Adam, R. Kizek, Investigation of heavy-metal accumulation in selected plant samples using laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Appl. Phys. A*, 2008, **93**, 917-922
- [50] Z. Chen, Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1823-1828
- [51] ICP Mass Spectrometry Handbook, 1st Edition, S. M. Nelms (Editor), Blackweel Publishing, CRC Press, 2005



# Conclusion générale

---



Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient pour objectif de développer une méthode d'analyse isotopique de particules d'uranium sub-micrométriques par couplage d'un système d'ablation laser nanoseconde UV avec un ICP-MS/MC. La méthode développée devait être applicable aussi bien à des échantillons déposés sur des supports classiques (disques de graphite et de polycarbonate) que pour des analyses directes de particules présentes à la surface de végétaux.

La première étape de ce travail a été de réaliser un montage expérimental et de développer une méthodologie d'analyse utilisant les techniques d'ablation laser ns-UV et d'ICP-MS/MC. Ainsi, la configuration et les paramètres de l'ensemble instrumental ont été choisis pour optimiser la sensibilité du signal et la reproductibilité des mesures de rapports isotopiques. En effet, grâce à l'injection simultanée d'un aérosol liquide produit par un module de désolvation et de l'aérosol issu de l'ablation laser, le plasma « humidifié » permet d'améliorer la sensibilité d'un facteur 20 et la reproductibilité des mesures des rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  d'un facteur 10 par rapport à un plasma « sec ». Cette amélioration est en partie aussi due à l'ajout d'azote par le module de désolvation. Toutefois, des anomalies dans certains résultats ont été observées et attribuées à des contaminations croisées. Ainsi, la méthodologie d'analyse a été adaptée afin de minimiser l'occurrence de ces contaminations : aucune solution contenant de l'uranium n'est introduite dans le système de désolvation utilisé pour créer le plasma « humidifié » et des rinçages de la cellule d'ablation et des tubulures entre le laser et l'ICP-MS par augmentation du flux d'hélium sont régulièrement effectués. Une étude des différents supports couramment utilisés en analyse particulaire (disques de polycarbonate, disques de graphite et les disques de carbone collants) a montré que les disques de carbone collants sont moins adaptés pour les analyses particulaires par LA-ICP-MS à cause d'une augmentation d'environ un facteur 10 du bruit de fond lors de l'ablation. L'utilisation de ces supports nécessitera donc une correction plus poussée du bruit de fond que la soustraction classique de la ligne de base avant l'ablation laser. De plus, une optimisation des paramètres du laser (débit d'hélium, énergie du laser, fréquence de tir du laser, etc.) par plan d'expériences a été effectuée. Cependant, certains des paramètres optimaux déterminés à partir du plan d'expériences ne sont pas adaptés à l'analyse de particules individuelles. Par conséquent, ces paramètres ont été modifiés afin de répondre aux critères particuliers de l'analyse particulaire (résolution spatiale et nombre de cycles de mesure). Par ailleurs, un protocole de traitement des données a été développé. Il comprend une correction du décalage temporel entre détecteurs à partir d'études antérieures et les corrections classiques (biais de masse, facteur de gains entre les détecteurs, taux d'hydrure, traîne de pic) liées à l'analyse isotopique par ICP-MS. Il convient de noter que les facteurs de correction sont déterminés à partir de particules d'uranium certifiées en composition isotopique. Enfin, plusieurs méthodes de calculs des rapports isotopiques ont été

comparées. Les méthodes d'intégration pondérée et de régression linéaire permettent d'atteindre de meilleures justesses et reproductibilités que la méthode dite de point-par-point. Cependant, la méthode de régression linéaire présente une tendance à sous-estimer les incertitudes qui a principalement été observée pour les faibles taux de comptages. Le traitement des données n'est toutefois pas totalement finalisé. En effet, certains phénomènes restent incompris comme la provenance de certains biais sur les rapports isotopiques ainsi que la raison de la sous-estimation des incertitudes par la méthode LRS. De plus, il est aussi nécessaire de développer une méthode d'identification et d'élimination automatique des cycles de mesure dont les rapports isotopiques sont significativement différents de ceux des autres cycles de mesure au sein de la même particule.

La méthodologie d'analyse a tout d'abord été appliquée à des particules sub-micrométriques d'uranium naturel (de diamètres inférieurs à 600 nm) déposées sur un disque de graphite. Les isotopes  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  ont été mesurés dans toutes les particules après repérage de leurs positions par MEB. Ainsi, des écarts à la valeur certifiée inférieurs à 1 % ont été obtenus pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Ces valeurs sont significativement plus faibles que celles publiées précédemment pour des particules de tailles comparables ou supérieures. En outre, la connaissance de la taille, de la géométrie (sphérique) et de la densité des particules a permis de calculer le rendement de mesure moyen de la méthode ( $(2,75 \pm 2,81) \%$ ). Cette valeur est comparable à celle calculée à partir du verre NIST 614 ( $(2,18 \pm 0,78) \%$ ) analysé dans les mêmes conditions. Ainsi, malgré la dispersion des rendements de mesure calculés pour les particules, cette valeur moyenne peut être considérée comme une bonne estimation en raison de sa cohérence avec la valeur calculée pour le verre NIST. Enfin, la méthodologie analytique développée dans le chapitre précédent ainsi que les instruments utilisés ont permis d'atteindre des limites de détection inférieures à un attogramme pour les isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$  et à 5 attogrammes pour l'isotope  $^{235}\text{U}$ . Les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  peuvent donc être théoriquement mesurés au sein de particules d'uranium naturel de diamètre supérieur à 110 nm. Il est important de noter que la plus petite particule analysée dans le cadre de cette étude présentait un diamètre de 280 nm.

La deuxième étape de ce travail a consisté à appliquer la méthode développée à des particules déposées sur une aiguille de sapin. Ces expériences nous ont permis de conclure que l'analyse directe de particules sub-micrométriques (taille d'environ 600 nm) déposée sur des végétaux par LA-ICP-MS/MC est possible. En comparaison avec l'étude précédente, la justesse est peu influencée par le changement de matrice. Cependant, les incertitudes-types sur les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  sont en moyenne trois fois plus élevées lorsque que les particules sont déposées sur une aiguille de sapin par rapport à un dépôt identique sur disque de graphite. De plus, une diminution considérable de la

sensibilité, d'un facteur 2 a également été observée pour les particules déposées sur l'aiguille de sapin. En outre, le repérage par MEB des particules directement sur une aiguille de sapin nécessite des ajustements différents que sur des supports plans et conducteurs. Ainsi, la précision de la relocalisation est dégradée par les variations de hauteurs des aiguilles. Ce phénomène physique inhérent aux supports utilisés influence aussi la précision de la focalisation du tir laser à la surface de l'aiguille.

Parallèlement au développement et à l'application de la méthodologie d'analyse particulaire par couplage ablation laser - ICP-MS/MC, des essais de couplage d'un système d'ablation laser avec un ICP-MS à temps de vol ont été réalisés. La particularité d'un ICP-TOF-MS réside dans sa capacité à mesurer l'ensemble du spectre de masse en un temps extrêmement court, jusqu'à une valeur minimale de 30,3  $\mu$ s. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel couplage a été utilisé pour l'analyse de particules d'uranium. L'étude effectuée a permis de montrer que cette technique présente un potentiel intéressant pour l'analyse particulaire. En effet, pour des particules provenant d'un matériau certifié d'uranium hautement enrichi, avec des abondances isotopiques similaires pour les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ , des reproductibilités internes et externes inférieures aux meilleures valeurs reportées dans la littérature par ICP-MS/MC ont été obtenues. Pour des particules issues de matériaux comportant une plus faible abondance en isotope  $^{235}\text{U}$ , les performances obtenues (incertitudes-types entre 4 et 5 %) se situent entre les meilleures performances atteintes avec des ICP-MS/MC et celles obtenues avec des par ICP-MS simple-collection. Cependant, le manque de sensibilité de l'appareil et l'étalement important des pics sur les masses adjacentes rendent les mesures des isotopes mineurs ( $^{234}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}$ ) plus ardues. Une autre limitation de l'instrument utilisé est la gamme de linéarité relativement faible du détecteur (environ  $3 \times 10^7$  coups. $s^{-1}$ ) pour l'ensemble du spectre en masse, ce qui oblige à éliminer une bonne partie des cycles de mesures les plus intenses pour lesquels les signaux de l'isotope  $^{238}\text{U}$  ne sont pas linéaires.

Les résultats de ce travail confirment que le couplage LA-ICP-MS pourrait devenir une technique d'analyse particulaire complémentaire de celles déjà utilisées dans le laboratoire (FT-TIMS et SIMS). Les principaux avantages de ce couplage sont la rapidité des mesures, la diversité des supports analysables par ablation laser, ainsi que les très faibles limites de détection obtenues grâce à la grande sensibilité de l'ICP-MS/MC utilisé durant la majorité des études effectuées et à la très courte durée des signaux produits par l'ablation laser. Cependant, ce travail reste à compléter par l'étude des interférences polyatomiques qui peuvent être formées lors des analyses. Par exemple, des particules sub-micrométriques d'uranium mélangées à des particules de plomb pourraient être déposées à la fois sur un support en graphite et sur un support végétal. De plus, des particules d'uranium provenant de frottis environnementaux dont les particules ont été extraites puis déposées sur un support adapté à

la méthode de repérage choisie (traces de fission ou MEB) devront être analysées avant de pouvoir considérer la méthode développée comme validée.

Il serait également intéressant d'essayer de mesurer les isotopes du plutonium ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ) présents dans les particules de matière nucléaire (uranium irradié, MOX) par LA-ICP-MS/MC. Avec l'ICP-MS/MC utilisé actuellement, il n'est pas possible de mesurer simultanément avec des compteurs d'ions tous les isotopes de l'uranium et du plutonium. Une solution serait d'acquérir simultanément l'isotope  $^{238}\text{U}$  avec une cage de Faraday et les isotopes du plutonium avec des compteurs d'ions puis de mesurer les isotopes de l'uranium avec des compteurs d'ions à partir des reliquats éventuels de la particule déposée dans et autour du cratère initial.

Une seconde piste d'amélioration réside dans l'utilisation d'une cage de Faraday implémentée des nouveaux amplificateurs  $10^{12}\ \Omega$  et  $10^{13}\ \Omega$  permettant d'acquérir des signaux plus faibles que ceux mesurés habituellement par des cages de Faraday équipées d'amplificateurs  $10^{11}\ \Omega$  mais qui sont encore trop élevés pour être mesurés sur des compteurs d'ions. Cependant, l'augmentation de la résistance, qui permet de mesurer des signaux plus faibles avec les cages de Faraday, augmente aussi grandement leur temps de réponse, qui dans le cas des résistances  $10^{12}\ \Omega$  et  $10^{13}\ \Omega$  est de l'ordre de la seconde voire de plusieurs secondes. De plus, avec des temps de réponse largement supérieurs au temps d'intégration utilisé (131 ms) et des signaux durant au maximum quelques secondes, les temps de réponse des amplificateurs  $10^{12}\ \Omega$  et  $10^{13}\ \Omega$  peuvent devenir un véritable problème. Ainsi, dans le cadre de l'analyse particulaire, l'utilisation de ce dispositif devra être restreinte à l'analyse de particules de tailles significatives (supérieure à  $1\ \mu\text{m}$ ). En outre, la différence entre les temps de réponse des détecteurs (de l'ordre de la centaine de millisecondes) nécessiterait des corrections de décalage particulièrement poussées.

Il serait également intéressant de tester ce couplage pour la datation des particules d'uranium. Cette information est particulièrement importante pour la lutte contre la non-prolifération car elle permet de déterminer la date de la dernière purification chimique de l'uranium. Pour cela, il est nécessaire de mesurer le rapport entre l'isotope  $^{234}\text{U}$  et son descendant direct, l'isotope  $^{230}\text{Th}$ .

Enfin, il serait certainement intéressant d'explorer davantage les capacités du couplage de l'ablation laser avec un ICP-TOF-MS. En effet, les analyses simultanées des isotopes du plutonium et de l'uranium ainsi que les analyses pour la datation pourraient être réalisées en utilisant la particularité de l'ICP-TOF-MS qui est de pouvoir acquérir simultanément la totalité du spectre de masse. En plus des analyses citées précédemment, ce couplage pourrait permettre de mesurer directement les teneurs relatives en éléments lanthanide présents au sein des particules de minerais ou de concentrés

miniers d'uranium. En effet, ces teneurs sont un bon indicateur du type de gisement d'origine de l'uranium. En outre, ce couplage permettrait de détecter la présence dans la zone ablatée d'éléments susceptibles de former des espèces polyatomiques qui interfèrent avec l'uranium, comme le plomb, et, ainsi, d'évaluer le risque de surestimation des rapports isotopiques ou même de fausse détection. Toutefois, l'instrument icpTOF doit être amélioré afin de pouvoir effectuer ces analyses. En effet, la sensibilité et la gamme de linéarité de l'instrument doivent être améliorées afin de permettre la mesure des éléments et des isotopes les moins abondants tout en permettant la mesure de l'isotope  $^{238}\text{U}$ . De plus, le problème de traîne de pic de l'isotope  $^{238}\text{U}$  rencontré pour la mesure de l'isotope  $^{236}\text{U}$  peut constituer obstacle pour la mesure des isotopes du plutonium.



# Annexes

---



## Annexe A : Démonstration de la formule de calcul d'incertitudes pour la méthode d'intégration pondérée.

Cette annexe décrit la démonstration mathématique du calcul de l'incertitude-type associée aux rapports isotopiques calculés par la méthode d'intégration pondérée.

Pour une seule particule, le rapport isotopique est calculé comme suit :

$$R_{wi} = \frac{c_{1,tot} - n \times \bar{c}_{1,0}}{c_{2,tot} - n \times \bar{c}_{2,0}} \quad (1).$$

Avec  $c_{1,tot}$  et  $c_{2,tot}$  le nombre de coups intégrés mesuré respectivement pour l'isotope 1 et 2 ;  $n$  le nombre d'itérations présentant un signal significatif pour la particule ;  $\bar{c}_{1,0}$  et  $\bar{c}_{2,0}$  le nombre de coups moyens mesuré durant le bruit de fond respectivement pour l'isotope 1 et 2.

En appliquant un développement de Taylor car  $\bar{c}_{2,0}$  est négligeable en comparaison de  $c_{2,tot}$ , on obtient :

$$R_{wi} = \left( \frac{c_{1,tot}}{c_{2,tot}} - \frac{n \times \bar{c}_{1,0}}{c_{2,tot}} \right) \times \left( 1 + \frac{n \times \bar{c}_{2,0}}{c_{2,tot}} \right) \quad (2)$$

$$R_{wi} = \frac{c_{1,tot}}{c_{2,tot}} - \frac{n \times \bar{c}_{1,0}}{c_{2,tot}} + \frac{c_{1,tot}}{c_{2,tot}} \times \frac{n \times \bar{c}_{2,0}}{c_{2,tot}} - \frac{n^2 \times \bar{c}_{1,0}}{c_{2,tot}} \times \frac{\bar{c}_{2,0}}{c_{2,tot}} \quad (3)$$

Le terme  $\frac{c_{1,tot}}{c_{2,tot}} \times \frac{n \times \bar{c}_{2,0}}{c_{2,tot}}$  et  $\frac{n^2 \times \bar{c}_{1,0}}{c_{2,tot}} \times \frac{\bar{c}_{2,0}}{c_{2,tot}}$  sont négligeables en comparaison des autres

incertitudes. De ce fait, on obtient :

$$R_{wi} = R_{brut} - n \times R_{blc,1} \quad (4)$$

Une somme linéaire est appliquée car le risque d'erreur est systématique :

$$u(\bar{R}_i) = u(R_{brut}) + n \times SD(R_{blc,1}) \quad (5)$$

Le terme  $u(R_{brut})$  est calculé avec la formule de l'incertitude-type pondérée :

$$u(R_{brut}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \times \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n ((c_{1,j} + c_{2,j}) \times (R_j - \bar{R}))^2}{\sum_{j=1}^n (c_{1,j} + c_{2,j}) - 1}} \quad (6)$$

Avec  $c_{1,j}$  et  $c_{2,j}$  le nombre de coups à l'itération respectivement pour les isotopes 1 et 2 ;

$R_j = \frac{c_{1,j}}{c_{2,j}}$  le rapport isotopique calculé pour l'itération  $j$  ;  $\bar{R} = \sum_{i=1}^j Ri$  le rapport isotopique moyen.

Le bruit de fond est normalisé par le nombre de coups intégrés à la masse de l'isotope 238U. En utilisant la formule classique pour de l'incertitude-type sur les  $L$  itérations du bruit de fond, on obtient :

$$SD(R_{blc,1}) = \frac{1}{c_{2,tot}} \times \sqrt{\sum_{l=1}^L \frac{(c_{1,0} - c_{1,0,l})^2}{L-1}} \quad (7)$$

Avec  $c_{1,0,l}$  le nombre de coups mesurés lors de la mesure du bruit de fond de l'isotope 1 pendant l'itération  $k$ .



## Résumé :

Le programme de la lutte contre la prolifération nucléaire repose entre autres sur l'analyse de microparticules d'uranium. Ce travail de thèse a consisté à développer et étudier les performances, les limitations et l'applicabilité à diverses matrices d'une méthodologie d'analyse directe de la composition isotopique de particules d'uranium par couplage entre un système ablation laser (LA) nanoseconde UV (213 nm) et un spectromètre de masse à source plasma créé par couplage inductif (ICP-MS). Après optimisation du montage expérimental et de la méthodologie d'analyse, plusieurs lots de particules d'uranium de tailles et compositions isotopiques différentes ont été analysées, dont des particules sphériques d'uranium naturel sub-micrométriques ( $415 \pm 60$  nm) produites en collaboration avec l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule. Pour ces dernières, les rapports isotopiques mesurés se sont révélés en parfait accord avec les valeurs attendues. De plus, grâce à un excellent rapport signal sur bruit, des limites de détection particulièrement basses, de l'ordre de l'attogramme, ont été atteintes pour l'isotope  $^{234}\text{U}$ . Les incertitudes-types, de l'ordre de 1 % pour les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et de quelques pourcents pour les rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , sont comparables à celles obtenues avec les autres techniques d'analyses particulières utilisées au laboratoire. Cependant, le mode de séparation des ions (par champ magnétique) et les technologies des différents détecteurs de l'ICP-MS utilisés (cages de Faraday et compteurs d'ions) ne sont pas pleinement adaptés aux variations très rapides (de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{s}$ ) de l'intensité des signaux produits par l'ablation laser. Ceci représente une source d'erreur qui limite la répétabilité des mesures. Nous avons donc évalué le potentiel du couplage d'un dispositif d'ablation laser (ns, UV 193 nm) avec un ICP-MS à temps de vol (*icp*TOF, Tofwerk, Thun, Suisse) qui permet d'acquérir l'ensemble du spectre de masse en 30  $\mu\text{s}$ , pour l'analyse de microparticules d'uranium. Des incertitudes-types d'environ 0,3 % et une excellente justesse ont ainsi été obtenues pour la mesure des rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  à partir de microparticules d'uranium enrichies. Toutefois, les performances restent insuffisantes pour la mesure des rapports isotopiques mineurs ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) en raison de la sensibilité relativement faible de l'instrument et d'un effet de pied de pic très important. Enfin, la méthodologie d'analyse développée a été appliquée, pour la première fois, à l'analyse directe de particules d'uranium déposées sur une aiguille de sapin. Une perte de sensibilité considérable par rapport à un dépôt sur un disque graphite et une augmentation modérée des incertitudes ont été observées. Cependant, la justesse reste satisfaisante.

**Mots clés :** Ablation laser, ICP-MS/MC, ICP-TOF-MS, Uranium, Analyse particulière, Rapports isotopiques, Bio-indicateurs

## Abstract:

The nuclear non-proliferation program is based among others on analysis of uranium microparticles. This thesis work consisted in developing and studying performances, limitations and application to various supports of a methodology for direct analysis of the isotopic compositions of uranium particles by means of the coupling between a nanosecond UV (213 nm) laser ablation (LA) device and an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). After the optimization of the experimental set-up and of the analytical methodology, several batches of uranium particles with different sizes and isotopic composition have been analyzed, especially spherical sub-micrometer uranium particles ( $415 \pm 60$  nm) produced in collaboration with the Institute de Chimie Séparative de Marcoule. For these ones, the measured isotopic ratios have been in perfect consistency with the expected values. In addition, thanks to an excellent signal to noise ratio, limits of detection are particularly low, in the attogram range for the  $^{234}\text{U}$  isotope. The combined standard uncertainties, around 1 % for the  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios and of a few percent for the  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios, are comparable to those obtained by other particle analysis techniques used in the laboratory. However, the ions separation technology (magnetic field) and the different detectors technologies of the ICP-MS used in this study (Faraday cups and ion counters) are not fully suited for the rapid variations (a few hundreds of  $\mu\text{s}$ ) of the signal intensity produced by the laser ablation. This represents of major error source which limit the measurement repeatability. Therefore, we have evaluated the potential of the coupling of laser ablation device (ns, UV 193 nm) with a time of flight ICP-MS (*icp*TOF, Tofwerk, Thun, Switzerland) which allows the acquisition of the entire mass spectrum in 30  $\mu\text{s}$ , for the analysis of micrometer-sized uranium particles. Combined standard uncertainties of approximately 0.3 % and an excellent trueness have been obtained for the measurement of the  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios in micrometer-sized enriched uranium particles. However, performances are still inadequate for the measurement of the minor isotopic ratios ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) because of the relatively low sensibility of the instrument and of a high peak tailing effect. Finally, the developed analytical methodology has been applied, for the first time, to the direct analysis of uranium particles deposited onto a pine needle. A significant loss of sensibility compared to a deposition onto graphite disk and moderate increases of the uncertainties have been observed. However, the trueness is still satisfactory.

**Keywords:** Laser ablation, ICP-MS/MC, ICP-TOF-MS, Uranium, Particular analysis, Isotopic Ratio, Bio-indicator