



HAL
open science

Étude, caractérisation et mise en œuvre du couplage ablation-laser - spectrométrie de masse à source plasma pour le dosage des impuretés élémentaires à l'état de trace dans des matériaux pulvérulents.

Michaël Susset

► **To cite this version:**

Michaël Susset. Étude, caractérisation et mise en œuvre du couplage ablation-laser - spectrométrie de masse à source plasma pour le dosage des impuretés élémentaires à l'état de trace dans des matériaux pulvérulents.. Chimie analytique. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2023. Français. NNT : 2023PAUU3021 . tel-04473189

HAL Id: tel-04473189

<https://theses.hal.science/tel-04473189v1>

Submitted on 22 Feb 2024

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

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École doctorale Sciences Exactes et leurs Applications (ED n°211)

Présentée et soutenue le 20 juin 2023

par **Michaël SUSSET**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Spécialité : Chimie analytique

Etude, caractérisation et mise en œuvre du couplage
ablation laser – spectrométrie de masse à source
plasma pour le dosage des impuretés élémentaires à
l'état de traces dans des matériaux pulvérulents

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Pr. Bruno BOUSQUET
- Dr. Charles-Philippe LIENEMANN

Professeur / CNRS, SLAM, Université de Bordeaux
Adjoint scientifique à la Direction Physique et Analyse, HDR / IFPEN

EXAMINATEURS

- Dr. Hélène ISNARD
- Dr. Julien MERCADIER

Directrice de recherche, HDR / CEA, LANIE ; Présidente du jury de thèse
Chargé de recherche, HDR / CNRS, GeoRessources, Université de Lorraine

DIRECTEURS

- Dr. Fabien POINTURIER
- Dr. Christophe PÉCHEYRAN

Directeur de recherche, HDR / CEA, DAM-Île de France
Ingénieur de recherche, HDR / CNRS, IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour

INVITÉ

- M. Hervé TOUBON

Directeur recherche, développement et innovation / Orano Mining



Cette thèse a été accueillie par la Direction des Applications Militaires d'Île-de-France du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives. Elle a été financée par Orano Mines et la Direction des Applications Militaires d'Île-de-France du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives.



« L'ignorance n'est pas un défaut tant qu'on a la volonté d'apprendre !!

Expérimenter, analyser, comparer pour en tirer de nouveaux enseignements !

Voilà la raison de vivre d'un scientifique ! »

Lune, Pokémon Soleil et Lune (scénario : Hidenori Kusaka), Volume 1, Page 156

Remerciements

40 mois de travail, c'est ce qu'il aura fallu afin d'aboutir à ce document. Bien que cela puisse paraître long, tout est allé à la vitesse de la lumière. Quand vient le temps d'écrire ses lignes, avec nostalgie, vient également le temps de remercier toutes les personnes qui m'entourent personnellement ou professionnellement. Toutes ces personnes qui ont directement ou indirectement influencé mon travail, mais surtout ma vie.

Dans un premier temps, je tiens à remercier la Direction des Applications Militaires du Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives ainsi qu'Orano Mines pour le financement de ce sujet de thèse. Je remercie également Antoine Tognelli, Fabrice Leprieur et Fanny Buhler-Varenne pour m'avoir accueilli au laboratoire ainsi que pour leur suivi de l'évolution de mes travaux.

Je remercie également mes directeurs de thèse, Fabien Pointurier et Christophe Pécheyran pour m'avoir confié les rênes de ce projet. Fabien que je remercie pour la relecture attentive et pointilleuse de toutes mes rédactions et pour les questionnements scientifiques qui en ont découlé. Christophe, pour m'avoir accueilli à bras ouvert lors de mes venues à l'IPREM et pour tous les échanges scientifiques que nous avons eus ensemble. Je remercie également Anne-Claire Humbert et Valérie Granger pour leur encadrement au CEA et à Orano respectivement. Anne-Claire, merci pour la superbe formation sur l'Element et son logiciel pas très simple d'utilisation d'un premier abord. Merci également pour les relectures de document et les commentaires constructifs qui ont permis une amélioration globale des écrits. Valérie, merci pour ton accueil à Bessines dans ces magnifiques nouveaux laboratoires ainsi que les anciens.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail : Pr. Bruno Bousquet, Dr. Charles-Phillipe Lienemann, Dr. Hélène Isnard, Dr. Julien Mercadier et M. Hervé Toubon.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux deux stagiaires qui m'ont accompagné dans cette aventure : Axelle Leduc--Gauthier et Nicolas Petit. Merci de m'avoir aidé pour ce superbe projet en apportant votre pierre à l'édifice. J'espère avoir pu vous apprendre plusieurs choses au cours de vos stages respectifs. Je remercie particulièrement Axelle, car elle a été la première stagiaire que j'ai encadrée et qui a donc dû faire avec mon manque total d'expérience dans l'encadrement ; merci pour ta confiance. J'espère également qu'elle pourra s'améliorer au bowling et aux laser games.

Faire une thèse, c'est également collaborer avec d'autres équipes. A ce titre, je remercie Mike Maury, Guillaume Maury, Magali Celier et Nicolas Durupt pour leur accueil au CIME à Bessines. Je remercie Guillaume et Mike pour m'avoir aidé sur la perleuse et ainsi d'avoir permis l'obtention de ce grand nombre de perles. Je remercie également Fanny Claverie et Gaëlle Barbotin, de l'IPREM, pour leur aide et leur expertise sur le laser femto.

Je remercie également les membres de mes trois comités de suivi de thèse : Jean Aupiais, Fanny Claverie, François-Xavier d'Abzac, Asmodée Galy, Julien Mercadier et Jean-Baptiste Sirven. Merci pour vos conseils et vos recommandations qui m'ont permis d'aller plus loin dans mon travail. J'espère que ce manuscrit sera satisfaire les attentes que vous avez pu développer vis-à-vis de ce projet.

Comment ne pas exprimer ma gratitude envers celle qui a été ma co-bureau pendant deux ans, Aurélie D. Sans elle le bureau aurait été beaucoup plus calme (si on exclut le fort fond sonore) et ennuyeux. Merci pour toutes ces discussions scientifiques ou non, pour tous ces moments où nous nous sommesentraîdés

afin de surmonter les difficultés que nous avons rencontrées. Je remercie ensuite tout le petit groupe de jeunes du bâtiment qui ont animé mes journées : Pierre A., Marie A., Soazig B., Alison C., Baptiste C., Florian G., Martin L., Benjamin M. et Leïla Z. Je ne suis pas près d'oublier tous ces moments passés avec vous. Je remercie également Florence A.-B., Charlotte B., Manon C., Anne-Laure F., Gabriel G., Hugues H., Amélie H., Gilles L.C., Françoise L., Elen L., Ilwan M., Frédéric P., Aurélie R., Gaëlle R., Evelyne R., Nathalie R., Thibaud S. et Françoise Z. pour leur joie de vivre et leur accueil au laboratoire.

Je remercie également Cécile P. qui a réalisé le stage précédant cette thèse et que j'ai pu côtoyer un mois. Merci pour les discussions que nous avons eues et ton travail fait en amont et qui a permis de montrer une partie des performances du couplage LA-ICP-MS.

Une thèse est aussi impactée par les expériences précédentes, notamment les stages universitaires. Ainsi, je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes précédents maîtres de stages : Gilles Mourier, Pascal Kessler, Nicolas Gilles, Hélène Isnard, Sébastien Mialle et Amélie H. Merci pour tout ce que vous m'avez apporté au cours de ces différents stages, le partage de vos impressionnantes expertises qui m'ont aidé à progresser et devenir le scientifique que je suis aujourd'hui. Je remercie tous mes professeurs pour tous vos enseignements. Je remercie particulièrement Mme Brissault qui m'a fait confiance en me confiant deux de ses étudiants et pour les trois années pendant lesquelles elle m'a enseigné la chimie analytique et toute sa rigueur.

Enfin, comment ne pas remercier tous ceux qui m'entourent dans ma vie de tous les jours et ceux que j'ai pu rencontrer au fil des années. Je remercie ma famille que j'aime même si je ne le dis pas, et même si je les saoule en parlant chimie. Merci Papa et Maman de m'avoir laissé carte blanche dans mes études afin que je fasse ce qu'il me plaît, mais surtout d'avoir façonné la personne que je suis aujourd'hui. Valentin, merci d'avoir su me rendre calme après avoir consommé tout le stock d'énerverment que j'avais au cours de notre enfance. Je te souhaite toute la réussite possible pour ton stage à Toulouse ainsi que la suite et j'espère que tu ne tapes plus trop sur ton bureau afin de ne pas énerver tes nouveaux voisins. Je remercie mes grands-parents. Mamie A.-M. pour tous ces dessins animés que tu as enregistrés sur VHS ; Papy, merci pour les parties de foot à Mareuil et Mamie Kline, pour ces balades sous le vent de Grandcamp. Merci à ma tante Gaëlle et Christophe, de la famille « folle-dingue », d'animer les repas de famille de votre grain de folie même s'il reste du chemin avant d'égaliser Papy. Merci à Nathalie, ma marraine, qui malgré une séparation physique de la taille d'un océan, suit mon parcours avec bienveillance. Un immense merci à mon meilleur ami de longue date, Quentin Brigand. Que de chemin parcouru depuis ce changement de place en CM1 et qui nous a rapprochés, les échanges de cartes Pokémon à la récré, les entraînements de hand puis de tennis et les sessions de Ghost Squad et de Mario Kart (avec les trois carapaces rouges bien sûr). Nos vies ont bien évolué depuis : tu as ta maison, et surtout, tu es devenu papa. Je ne saurai jamais comment vous remercier, Sabine Lens et toi, de m'avoir demandé d'être le parrain de votre premier enfant. J'espère que je serai à la hauteur de ce rôle et je ne doute pas que vous serez de très bons parents. Frank Paolillo, dit « Franek », merci d'avoir animé la vie au lycée et en dehors. Celui qui était le premier de la classe, en chemise et au premier rang même en cours de latin, celui qui était tout timide a bien changé et dans le bon sens du terme. Puis viennent les études supérieures pendant lesquelles j'ai rencontré, à l'IUT, deux amies incroyables : Daphnée Dubreucq et Céline Lagrange. Merci pour ces moments passés à l'IUT et en dehors. Merci d'avoir égayé mes premières années d'études supérieures. Daphnée, merci pour toutes ces sorties, ces soirées et les sessions de discussion sur Zelda et Doctor Who et ce, même si tu as réussi à me faire tomber dans les couloirs de l'I.U.T. Et enfin Anaëlle Salem, Madame la Déléguée, que j'ai redécouverte,

pendant la thèse, après notre rencontre au collège, merci d'essayer de me pousser hors de mes zones de confort, ta bienveillance et toutes nos sorties avec les anciens de Saint-Charles.

J'ai ainsi la chance d'être entouré de personnes incroyables. Je ne saurais jamais comment tous vous remercier.

Je dédie cette thèse à ma famille de sang et de cœur avec une pensée particulière pour Maurice Picat, mon arrière-grand-père que j'aurai aimé connaître plus longtemps.

Résumé

Ce travail de thèse a pour objectif de développer une méthode directe et rapide de dosage multi-élémentaire, jusqu'à l'échelle des traces, dans des solides pulvérulents par couplage ablation laser – ICP-MS et d'apporter des éléments de compréhension des phénomènes observés. L'étude a été réalisée avec un laser nanoseconde d'une longueur d'onde de 213 nm et un ICP-MS haute résolution à secteur magnétique. Les matériaux analysés sont des géostandards et des concentrés miniers d'uranium. Quatre méthodes de préparation de poudres (formation des perles de verre par fusion alcaline, formation de pastilles après mélange avec un liant organique, mélange avec une colle et mise en œuvre d'un procédé sol-gel) préalables à la mesure et plusieurs méthodes d'étalonnage ont été comparées. La formation de perles de verre permet des quantifications exactes avec des incertitudes de mesure plus faibles que celles des trois autres méthodes, permet la réalisation d'étalonnages externes avec des matériaux de référence certifiés dont les matrices diffèrent de celles des échantillons, ainsi que la préparation d'étalons synthétiques utilisables pour les étalonnages. Une étude comparative de la distribution en taille des aérosols générés par ablation laser femtoseconde (257 nm) et nanoseconde (213 nm) a également été réalisée. Pour la plus grande partie des éléments d'intérêt, les performances de la méthode développée sont comparables à celles de la méthode classique (dissolution par attaque chimique, dilution puis mesure par ICP-MS en voie liquide) en termes de limite de détection, d'exactitudes et d'incertitudes expérimentales, avec un délai d'analyse considérablement réduit.

Abstract

The objective of this thesis is to develop a direct and fast method of multi-elemental determination, down to the trace level, in powdered solids by laser ablation - ICP-MS coupling and to provide elements of understanding of the observed phenomena. The study was carried out with a nanosecond laser with a wavelength of 213 nm and a high resolution ICP-MS with a sector field. The materials analyzed were geostandards and uranium ore concentrates. Four methods of powder preparation (glass bead formation by alkaline fusion, pellet formation after mixing with an organic binder, mixing with an adhesive, and by a sol-gel process) prior to measurement and several calibration methods were compared. The formation of glass beads allows accurate quantifications with lower measurement uncertainties than the other three methods, allows external calibrations to be performed with certified reference materials whose matrices differ from those of the samples, and allows the preparation of synthetic standards that can be used for calibrations. A comparative study of the size distribution of aerosols generated by femtosecond (257 nm) and nanosecond (213 nm) laser ablation was also performed. For most of the elements of interest, the performances of the developed method are comparable to those of the classical method (dissolution by chemical attack, dilution then measurement by ICP-MS in liquid way) in terms of detection limit, accuracies and experimental uncertainties, with a considerably reduced analysis time.

Sommaire

Introduction générale	21
Chapitre 1 : État de l'art sur les analyses multi-élémentaires et le couplage LA-ICP-MS	27
Introduction	28
I) Les principales techniques d'analyses élémentaires utilisées dans les laboratoires.....	29
1) Techniques analytiques sans dissolution de l'échantillon	29
a) L'analyse par activation neutronique.....	29
b) PIXE.....	31
c) XRF.....	31
d) SEM/EDX.....	33
e) LIBS	33
f) Le couplage LA-ICP-MS.....	35
g) Utilisation du couplage LA-ICP-MS dans la littérature	35
2) Techniques d'analyses multi-élémentaires nécessitant une dissolution de l'échantillon	37
a) Dissolution de l'échantillon	37
b) Mesure par ICP-MS après dissolution	37
c) Mesure par ICP-AES après dissolution	39
3) Synthèse	40
II) La technique analytique LA-ICP-MS	42
1) Le système ICP-MS	42
a) L'analyseur.....	42
b) Le système de détection.....	46
2) Le système d'ablation laser	49
a) Le fractionnement élémentaire en couplage LA-ICP-MS	49
b) Paramètres de fonctionnement du laser	52
c) Utilisation de plasmas sec et humide lors de l'ablation laser	54
d) Etalonnage interne	55
e) Les méthodes d'étalonnage	58
III) La préparation des échantillons.....	60
1) La préparation de perles de verre par fusion alcaline.....	60
2) Le pastillage avec un liant	63
3) Fixation sur une surface adhésive	63
4) Le procédé sol-gel.....	64

5) Mélange avec une colle.....	65
6) Le frittage	65
7) Formation d'un complexe de zinc.....	66
8) Pastillage d'échantillon nanométriques.....	66
9) Pastillage après dissolution partielle dans NH_4HF_2	67
Conclusion.....	68
Bibliographie.....	69

Chapitre 2 : Comparaison des signaux obtenus par LA-ICP-MS pour des matériaux de référence géologiques mis en forme par quatre méthodes de préparation différentes 81

I) Section introductive.....	82
1) Introduction, contexte et objectifs	82
2) Synthèse des résultats présentés dans la publication	83
3) Conclusions et perspectives.....	84
II) Publication : <i>Comparison of the fluctuations of the signals measured by ICP-MS after laser ablation of powdered geological materials prepared by four methods</i>	86
1) Abstract	86
2) Introduction	87
3) Material and methods.....	88
a) Instrumentation	88
b) Certified reference materials	89
c) Acquisition parameters and ablation scheme.....	89
d) Preparation methods	90
e) Data treatment.....	92
4) Results and discussion.....	95
a) Internal precision (repeatability) of the measurements.....	95
b) Reproducibility of the sample preparation methods (external precision).....	104
c) Physical considerations about the samples	108
5) Conclusions	108
6) Acknowledgements.....	109
7) Supplementary informations	110
a) Supplementary information 1	110
b) Supplementary information 2	111
c) Supplementary information 3	112

d) Supplementary information 4	113
e) Supplementary information 5	117
f) Supplementary information 6	125
g) Supplementary information 7	127
h) Supplementary information 8	129
8) References	131

Chapitre 3 : Dosages par LA-ICP-MS des éléments majeurs, mineurs et traces dans des matériaux de référence géologiques mis en forme par quatre méthodes de préparation différentes ; comparaison avec les dosages par dissolution des matériaux et mesures par ICP-AES et ICP-MS 137

I) Section introductive 138

1) Introduction, contexte et objectifs.....	138
2) Synthèse des résultats présentés dans le projet de publication.....	139
a) Dosage des éléments traces et majeurs dans des matériaux géologiques pulvérulents par couplage ablation laser – ICP-MS ; comparaison des performances entre quatre méthodes de préparation des échantillons.....	139
b) Comparaison de deux méthodes d'analyse multi-élémentaire de solides pulvérulents basées sur la fusion alcaline : formation de perles de verre puis mesures par LA-ICP-MS et dissolution du mélange fondu puis mesure par ICP-MS et ICP-AES.	140
3) Conclusions et perspectives	140

II) Projet de publication : Dosage des éléments traces, mineurs et majeurs dans des matériaux géologiques pulvérulents par couplage ablation laser – ICP-MS ; comparaison des performances entre quatre méthodes de préparation des échantillons 142

1) Abstract	142
2) Introduction.....	143
3) Matériel and méthodes.....	144
a) Instrumentation	144
b) Matériaux de référence certifiés.....	145
c) Paramètres d'acquisition et schéma d'ablation	146
d) Traitement des données	147
e) Méthodes de préparation des échantillons	148
4) Résultats	148
5) Discussion	153
6) Conclusions.....	156
7) Remerciements	158
8) Matériels supplémentaires	159

a) Matériel supplémentaire 1.....	159
b) Matériel supplémentaire 2.....	160
c) Matériel supplémentaire 3.....	162
9) Bibliographie	168

III) Comparaison de deux protocoles de fusion alcaline : mise en solution de l'échantillon ou formation de perles de verre, pour l'analyse multi-élémentaire d'échantillons silicatés.....174

1) Abstract	174
2) Introduction	174
3) Matériel et méthodes	176
a) Instrumentation	176
b) Matériaux de référence certifiés.....	177
c) Paramètres d'acquisition et schéma d'ablation pour les analyses LA-ICP-SFMS.....	178
d) Paramètres d'acquisition pour les analyses ICP-AES et ICP-QMS	178
e) Traitement du signal	178
f) Méthodes de préparation des échantillons	179
4) Résultats et discussions.....	179
5) Conclusions	186
6) Remerciements	186
7) Matériel supplémentaire	187
8) Bibliographie	188

Chapitre 4 : Analyse de concentrés miniers d'uranium mis en forme par fusion alcaline par LA-ICP-MS avec des étalons de matrice différente de celle des échantillons (*non-matrix matching calibration*)193

I) Section introductive.....194

1) Introduction, contexte et objectifs	194
2) Synthèse des résultats présentés dans la publication	195
3) Conclusions et perspectives	196
4) Bibliographie	197

II) Projet de publication : *A simple and fast method for measurement of elemental impurities in powdered U-oxides materials by means of ns-UV laser ablation coupled to a sector field ICP-MS* 198

1) Abstract	198
2) Introduction	198
3) Material and methods.....	200

a)	Preparation of the glass beads	200
b)	Instrumentation	200
c)	Certified reference materials	201
d)	Acquisition parameters and ablation scheme.....	201
e)	Data treatment.....	201
4)	Results and discussion.....	202
a)	Multielemental quantifications.....	202
b)	Graded Decision Framework (GDF).....	207
c)	Origin assessment determination of CUP-2	208
5)	Conclusions.....	209
6)	Acknowledgements	210
7)	Supplementary materials	211
a)	Supplementary material 1.....	211
b)	Supplementary material 2.....	213
c)	Supplementary material 3.....	214
8)	References.....	217

Chapitre 5 : Conception et réalisation d'étalons de travail par fusion alcaline pour l'analyse multi-élémentaire de poudres de matrices diverses par LA-ICP-MS ... 223

I)	Section introductive	224
1)	Introduction, contexte et objectifs.....	224
2)	Synthèse des résultats présentés dans la publication	224
3)	Conclusions et perspectives	224
II)	Projet de publication : Conception et réalisation d'étalons de travail par fusion alcaline pour l'analyse multi-élémentaire de poudres de matrices diverses par LA-ICP-MS	226
1)	Abstract	226
2)	Introduction.....	226
3)	Matériels et méthodes.....	228
a)	Instrumentation	228
b)	Matériaux de référence certifiés.....	228
c)	Méthode de préparation des échantillons et des étalons	230
d)	Paramètres d'acquisition et schéma d'ablation.....	231
e)	Traitement des données	231
4)	Résultats et discussion	232
5)	Conclusions.....	235
6)	Remerciements	236

7) Bibliographie	237
------------------------	-----

Chapitre 6 : Comparaison de la distribution granulométrique des particules produites par ablation laser ns et fs de matériaux de référence géologiques pulvérulents préparés suivant quatre méthodes.....241

I) Section introductive.....242

1) Introduction, contexte et objectifs	242
2) Synthèse des résultats présentés dans la publication	242
3) Conclusions et perspectives	242
4) Bibliographie	243

II) Projet de publication : Comparaison de la distribution en taille des fragments produits par ablation laser ns et fs de matériaux de référence géologiques pulvérulents préparés suivant quatre méthodes.....244

1) Introduction	244
2) Matériels et méthodes.....	246
a) Instrumentation	246
b) Matériaux de référence certifiés.....	248
c) Paramètres d'acquisition et sélection des données.....	248
d) Méthodes de préparation de l'échantillon	249
3) Résultats.....	250
a) Granulométrie laser	250
b) Mesures par ELPI et distribution de la taille des aérosols produits par ablation laser	252
c) Spectrophotométrie UV-vis.....	254
4) Discussion.....	254
5) Conclusions	257
6) Remerciements	258
7) Matériel supplémentaire	259
8) Bibliographie	262

Conclusion générale.....267

Tableaux récapitulatifs.....275

Liste des abréviations

AIEA (ou IAEA en anglais)	Agence Internationale de l'Energie Atomique (« <i>International Atomic Energy Agency</i> » en anglais)
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives
CIME	Centre d'Innovation en Métallurgie Extractive
DAM	Direction des Applications Militaires
ELPI	Impacteur électronique en cascade (« <i>Electrical Low Pressure Impactor</i> » en anglais)
GDF	« <i>Graded Decision Framework</i> » en anglais
Géostandard	Matériau de référence certifié et de nature géologique
GlassB	Préparation de perle de verre (« <i>Preparation of the glass beads</i> » en anglais)
HREE	Elément terre rare lourd (« <i>Heavy Rare Earth Element</i> » en anglais)
ICP-AES (ou ICP-OES)	Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (« <i>Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry</i> » en anglais)
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (« <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> » en anglais)
ITWG-NF	Groupe de travail technique international sur la criminalistique nucléaire (« <i>International Technical Working Group on Nuclear Forensics</i> » en anglais)
LA-ICP-MS	Ablation laser - spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (« <i>Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> » en anglais)
LIBS	Spectrométrie d'émission atomique de plasma induit par laser « <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i> » en anglais)
MEB/EDX ou (SEM/EDS en anglais)	Microscopie Electronique à Balayage / spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (« <i>Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i> » en anglais)
MixGlue	Préparation par mélange avec une colle (« <i>Preparation with mixed glue</i> » en anglais)

MRC (ou CRM en anglais)	Matériau de Référence Certifié (« <i>Certified Reference Material</i> » en anglais)
NAA	Analyse par activation neutronique (« <i>Neutron Activation Analysis</i> » en anglais)
PIXE	(« <i>Particle-Induced X-ray Emission</i> » ou « <i>Proton-Induced X-ray Emission</i> » en anglais)
REE	Élément terre rare (« <i>Rare Earth Element</i> » en anglais)
SEM	Multiplicateur d'électrons secondaires (
SolGel	Préparation par une méthode sol-gel (« <i>Preparation by means of the sol-gel method</i> » en anglais)
UOC	Concentré minier d'uranium (« <i>Uranium Ore Concentrate</i> » en anglais)
VanBind	Préparation par mélange avec un liant organique puis pastillage (« <i>Preparation by compression into pellets with an organic binder</i> » en anglais)
XRF	Fluorescence à rayons X (« <i>X-Rays Fluorescence</i> » en anglais)

Introduction générale

Dans le cadre de la surveillance de l'environnement, de la recherche minière, pour le contrôle et l'optimisation de procédés industriels ou encore pour les programmes de lutte contre la prolifération nucléaire et de criminalistique nucléaire, les laboratoires sont amenés à caractériser des matériaux pulvérulents. Ces caractérisations impliquent souvent la détermination des teneurs en impuretés dans ces matériaux. De nombreuses techniques analytiques sont disponibles pour ces caractérisations. Le choix de la technique dépendra des objectifs de l'analyste en termes de délais, de limites de détection, d'éléments à mesurer, d'incertitudes attendues, de la matrice de l'échantillon, etc. Ces techniques d'analyse sont soit directes (XRF, LIBS, etc.) soit indirectes (mise en solution puis mesure par ICP-MS et/ou ICP AES).

Les analyses indirectes nécessitent une dissolution de l'échantillon grâce à des attaques acides répétées (acides fluorhydrique, perchlorique, nitrique, etc.) ou par fusion alcaline. Ces méthodes sont bien maîtrisées et donnent des résultats acceptables, mais présentent un certain nombre d'inconvénients notoires. Parmi eux, la production d'un volume conséquent d'effluents chimiques contenant éventuellement de la matière nucléaire ou radioactive, des durées de préparations longues (entre deux jours et demi et plusieurs semaines en fonction des matériaux et de la méthode) pour la méthode par attaques acides et des limites de détection dégradées par la forte dilution de l'échantillon (d'un facteur 1000 au minimum) qui doit être pratiquée avant l'introduction de l'échantillon dans l'ICP-MS.

En comparaison, parmi les méthodes d'analyse directe, l'analyse de solides par le couplage ablation laser – spectrométrie de masse à source plasma (LA-ICP-MS) présente des avantages importants :

- la préparation des échantillons est plus rapide que la mise en solution par attaques acides,
- aucun effluent chimique n'est produit,
- la masse de matériaux injectés dans l'instrument est plus faible, ce qui limite les risques de contamination dans le cas de l'analyse de composés uranifères,
- les étalons et les échantillons sont stables dans le temps et peuvent être réutilisés pour d'autres analyses.

Toutefois, les performances de l'ablation laser couplée à un spectromètre de masse sont parfois limitées par des effets thermiques créés par l'interaction laser/matière. L'effet de ces derniers en termes analytiques est double : d'une part, ils peuvent conduire à la formation de particules peu homogènes en termes de taille dont les plus grosses (> 200 nm) ne pourront pas être complètement atomisées dans le plasma ICP avec, en conséquence, une détection non-stœchiométrique des éléments en fonction de leur enthalpie de vaporisation. D'autre part, des effets thermiques prononcés peuvent engendrer au niveau du cratère d'ablation, une évaporation préférentielle des éléments à faible enthalpie de vaporisation biaisant ainsi la mesure. Ces deux phénomènes sont appelés fractionnement élémentaire et sont souvent accompagnés d'une instabilité du signal. Pour un même type de laser, ces effets seront dépendants, entre autres, de la matrice de l'échantillon (conductivité thermique, transparence, etc.), de la granulométrie de l'aérosol produit et de la méthode de mise en forme des poudres. La dépendance du fractionnement élémentaire à l'égard de la matrice rend généralement nécessaire l'utilisation de matériaux de référence de matrice si possible identique, ou à défaut proche, de celle des échantillons, pour l'étalonnage externe. Il s'agit d'une limitation importante à la mise en œuvre du couplage LA-ICP-MS, car, pour certaines matrices (résines, concentrés miniers d'uranium, etc.) il n'existe que très peu de matériaux de référence dont les teneurs en un nombre suffisant d'éléments chimiques sont certifiées. Afin de rivaliser en termes de

performances analytiques avec les méthodes d'analyses par voie liquide, l'analyste doit établir des méthodologies analytiques qui limitent et corrigent les phénomènes d'instabilités des signaux et de fractionnement élémentaire. Ces méthodologies doivent permettre entre autres de minimiser les incertitudes de mesure et d'optimiser la justesse des résultats. Elles devront également permettre l'incorporation homogène d'un étalon interne.

Le Centre d'Innovation en Métallurgie Extractive (CIME) d'Orano Mining et le laboratoire d'expertise analytique de la Direction des Applications Militaires (DAM) du CEA, situé sur le centre CEA/DAM d'Île-de-France, réalisent des analyses d'impuretés élémentaires dans des matériaux variés. Les matériaux principalement analysés sont de natures très variées. Il peut s'agir par exemple de roches ou de composés uranifères. Ces analyses sont réalisées pour le contrôle et l'optimisation de procédés industriels dans le cas d'Orano Mining et pour les programmes de lutte contre la prolifération nucléaire et de criminalistique nucléaire dans le cas du CEA/DAM. Actuellement, ces analyses sont réalisées par les laboratoires d'analyse du CEA/DAM et d'Orano Mines à l'aide de méthodes par voie liquide.

Le CEA/DAM et Orano Mines ont souhaité s'associer, par ce travail de thèse, afin de développer et d'évaluer les performances d'une méthode d'analyse multi-élémentaire de matériaux pulvérulents basée sur le couplage LA-ICP-MS. Plus précisément, la méthode développée, qui comporte d'une part une mise en forme adaptée des échantillons solides de natures variées et d'autre part une mesure élémentaire par LA-ICP-MS, doit permettre la réduction des délais d'analyse. Elle doit également présenter des performances au moins équivalentes à celles de la méthode actuelle en termes de justesse, reproductibilité et incertitudes sur les résultats. De plus, les limites de détection pour la plupart des éléments d'intérêt présents à l'état de traces dans les matériaux d'intérêt doivent être suffisamment faibles, de l'ordre de la ppm ou moins.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse sont présentés dans six chapitres. Le premier chapitre consiste en une présentation des différentes méthodes d'analyse multi-élémentaires de liquides ou de solides. Les limites de détection, la stabilité des signaux et des mesures ainsi que les avantages et les inconvénients de ces méthodes et des instruments correspondants sont comparées. Les phénomènes inhérents au couplage LA-ICP-MS ainsi que les diverses méthodes d'étalonnage possibles sont décrits. Enfin, différentes méthodes de préparation de l'échantillon pour l'analyse de matériaux pulvérulents par LA-ICP-MS sont décrites et comparées. Quatre de ces méthodes de préparation des solides pulvérulents décrites dans la littérature ont été sélectionnées pour être mises en œuvre, étudiées et évaluées au cours de cette thèse afin d'identifier la plus pertinente à utiliser au regard des performances obtenues. Trois de ces méthodes se terminent par un pastillage, réalisé après respectivement le mélange avec un liant organique, le mélange avec une colle et la mise en œuvre d'un procédé sol-gel. La quatrième méthode étudiée est la formation de perles de verre par fusion alcaline.

La première étape de ce travail de thèse a consisté à évaluer et comparer les performances obtenues pour l'analyse multi-élémentaire de matériaux géologiques (roches et minéraux) mis en forme selon les quatre méthodes de préparation identifiées dans le chapitre 1. Cette première étude est indispensable afin de déterminer quelle méthode de préparation permet d'obtenir les signaux les plus stables après ablation et les meilleures performances pour les dosages multi-élémentaires. Les résultats de cette étude sont présentés et discutés dans les chapitres 2 et 3. Dans le chapitre 2, la comparaison porte exclusivement sur les fluctuations des signaux pour un grand nombre d'éléments chimiques, y compris des éléments ajoutés au début des préparations pour être utilisés comme étalons internes. En effet, l'une des composantes

majeures de l'incertitude est liée aux variations d'intensité des signaux détectés. Ce point est d'autant plus important que les signaux mesurés par LA-ICP-MS sont beaucoup plus irréguliers que ceux produits par la méthode par mise en solution suivie d'une mesure par ICP-MS.

Dans le troisième chapitre, la comparaison des performances obtenues avec les quatre méthodes de préparation est élargie aux indicateurs classiques utilisés pour les dosages multi-élémentaires : les limites de détection, les zêta-scores et les incertitudes des résultats. Les résultats obtenus avec un étalon interne ajouté au cours de la préparation ou présent naturellement dans les matériaux échantillons sont également comparés. Il convient de noter que les étalonnages externes sont réalisés avec des matériaux de référence certifiés qui sont également des roches. Cependant, ces dernières sont de natures minéralogiques diverses, avec notamment des teneurs en silice variables. Une seconde partie du chapitre 3 est dédiée à la comparaison de la méthode de préparation des poudres avant mesure par LA-ICP-MS estimée comme la plus performante avec une méthode de préparation et de mesure par ICP-MS et ICP-AES couramment mise en œuvre par le CIME.

L'une des méthodes décrites et étudiées est ensuite appliquée à une catégorie d'échantillons pulvérulents d'intérêts pour Orano Mines et le CEA/DAM : les concentrés miniers d'uranium. La méthode de préparation par formation de perles par fusion alcaline a été choisie pour cette étude, car contrairement aux pastilles qui sont plus ou moins friables, elle permet de limiter les risques de contamination par perte de particules. Les performances obtenues pour le dosage des impuretés dans des concentrés miniers d'uranium (UOC) de référence préparés par fusion alcaline sont présentées et discutées dans le chapitre 4. Pour cette étude, l'étalonnage externe a été réalisé avec des concentrés miniers d'uranium de référence, mais également des matériaux de référence géologiques (roches diverses). Cette étude permet donc également d'évaluer la possibilité de réaliser des étalonnages avec des matrices significativement différentes de celle des matériaux échantillons dans le cas particulier des analyses par LA-ICP-MS après transformation des échantillons en perles de verre. Ce point est très important, car il existe très peu de matériaux de référence de matrice uranifère et ceux qui sont disponibles ne sont généralement certifiés que pour un petit nombre de teneurs élémentaires. Enfin, les résultats obtenus ont été évalués afin de déterminer si la méthode est suffisamment performante pour l'une des caractérisations réalisées lors d'un évènement de criminalistique nucléaire qui implique des minerais ou des concentrés miniers d'uranium. Cette expertise analytique permet d'identifier le type de gisement dont sont issus ces matériaux.

Toutefois, l'évaluation des performances du couplage ablation laser – ICP-MS pour l'analyse des concentrés miniers après formation de perles de verre fait apparaître que l'exactitude des résultats obtenus est souvent limitée par la disponibilité d'étalons adéquats, c'est-à-dire certifiés pour tous les éléments d'intérêt et avec des concentrations certifiées suffisamment différentes pour encadrer les teneurs attendues dans les échantillons. Or, la fusion alcaline permet d'incorporer de manière homogène des proportions variables de nombreux éléments chimiques dans le mélange fondu. La possibilité de réaliser des étalons « à façon » sous forme de perles de verre qui contiennent une large gamme de concentrations pour tous les éléments d'intérêt a donc été évaluée. La réalisation et l'évaluation de ces étalons synthétiques sont décrites dans le chapitre 5 de ce manuscrit. L'évaluation est réalisée par l'analyse multi-élémentaire par LA-ICP-MS de trois matériaux de référence de matrices diverses (roche, sol et concentré minier d'uranium) transformés en perles de verre avec un étalonnage externe réalisé d'une part avec les étalons « à façon » et d'autre part avec d'autres matériaux de référence.

Les performances décrites dans les premiers chapitres montrent qu'avec un laser nanoseconde à 213 nm, la sélection d'étalons et d'une méthode de préparation et de traitement des signaux adéquates permet de corriger en grande partie les effets du fractionnement élémentaire et de doser un grand nombre d'éléments avec des incertitudes et des justesses satisfaisantes. Cependant, de légères différences de performances sont tout de même observées en fonction des méthodes de préparation. Il nous a semblé intéressant de déterminer si ces différences sont corrélées avec la granulométrie des aérosols produits. De plus, il est connu qu'une partie du fractionnement élémentaire est due à la formation de particules dont la composition élémentaire diffère de celle de l'échantillon ou n'est pas homogène et dont le diamètre équivalent dépasse une valeur critique au-delà duquel les fragments ne sont pas complètement dissociés dans le plasma. Le faible fractionnement élémentaire produit par l'utilisation de lasers de plus faible longueur d'onde (par exemple 193 nm) et/ou de plus courte durée d'impulsion (ps ou quelques centaines de fs) pourrait être dû, au moins partiellement, à la formation de particules plus petites et de composition élémentaire homogène et identique à celle de l'échantillon. Une étude granulométrique a été menée à l'aide d'un impacteur en cascade basse pression (ELPI) à partir de l'ablation d'échantillons préparés par les quatre méthodes de préparation d'une part avec un laser ns à 213 nm et d'autre part avec un laser fs à 257 nm. Les distributions en taille des particules produites par l'ablation laser avec les deux dispositifs d'ablation laser de plusieurs matériaux de référence géologiques mis en forme avec les quatre méthodes de préparation ont été comparées. Les expérimentations et les résultats sont présentés dans le chapitre 6. En particulier, les deux grandeurs physiques qui influencent la granulométrie de l'aérosol ont été confrontées : la durée d'impulsion du laser (ns et fs) et la longueur d'onde du faisceau (213 et 257 nm). Les résultats obtenus sont discutés et reliés aux performances obtenues avec les différentes méthodes de préparation.

Les cinq chapitres qui suivent le chapitre bibliographique (chapitre 1) sont structurés comme des publications scientifiques. Les chapitres 2 à 4 comportent également une section introductive. Chaque section comprend d'une part un rappel des objectifs de l'étude décrite dans le chapitre et des liens avec les autres chapitres et d'autre part un résumé des principaux résultats et éléments de discussion ainsi que des conclusions et perspectives données dans le chapitre.

Chapitre 1 : État de l'art sur les analyses multi-élémentaires et le couplage LA-ICP-MS

Introduction

Ce premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur les techniques d'analyse multi-élémentaire applicables à des solides, avec un focus particulier sur la technique étudiée dans le cadre de ce travail de thèse. Cette synthèse montre que les avantages et capacités de l'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (LA-ICP-MS) en font une technique prometteuse pour atteindre les objectifs de la thèse et qui puisse être utilisée à terme pour le dosage des impuretés dans des solides variés pour le programme de non-prolifération nucléaire du CEA/DAM et pour différents enjeux industriels d'Orano Mines.

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons les principales techniques d'analyses multi-élémentaires actuellement utilisées dans les laboratoires en précisant leurs avantages, leurs inconvénients et leurs performances. Dans la deuxième partie du chapitre, nous présentons plus en détails la technique LA-ICP-MS ainsi que des différentes méthodes de préparation des échantillons solides pulvérulents décrites dans la littérature scientifique.

I) Les principales techniques d'analyses élémentaires utilisées dans les laboratoires

De nombreuses techniques permettent l'identification et la quantification des éléments chimiques dans des échantillons sous forme solide avec ou sans traitement préalable. Il s'agit de techniques de mesure de la composition élémentaire des matériaux, des constituants majoritaires jusqu'aux impuretés à l'état de traces. Dans ce chapitre, les principales techniques mises en œuvre dans les laboratoires d'analyse seront décrites, ainsi que leurs avantages et inconvénients.

1) Techniques analytiques sans dissolution de l'échantillon

a) L'analyse par activation neutronique

L'analyse par activation neutronique (ou NAA pour *Neutron Activation Analysis*) consiste à irradier l'échantillon avec des neutrons afin de transformer par capture neutronique certains isotopes non-radioactifs des éléments chimiques à doser en radionucléides, appelés « produits d'activation » (PA) qui sont souvent émetteurs gamma. La notion de section efficace spécifique à chaque nucléide et à une catégorie de neutrons est également à prendre en compte puisqu'elle définit la probabilité que la réaction nucléaire puisse se produire dans les conditions de l'irradiation. Cette dernière est donc suivie d'une mesure par spectrométrie gamma. La mesure peut porter directement sur des produits d'activation formés par la capture d'un ou plusieurs neutrons ou bien sur des radionucléides issus de la décroissance radioactive des produits d'activation (PA). La mise en œuvre de cette technique impose de bien connaître les sections efficaces des éléments d'intérêt dans les conditions d'irradiation et les schémas de désintégration des produits formés (voir exemple en Figure 1).

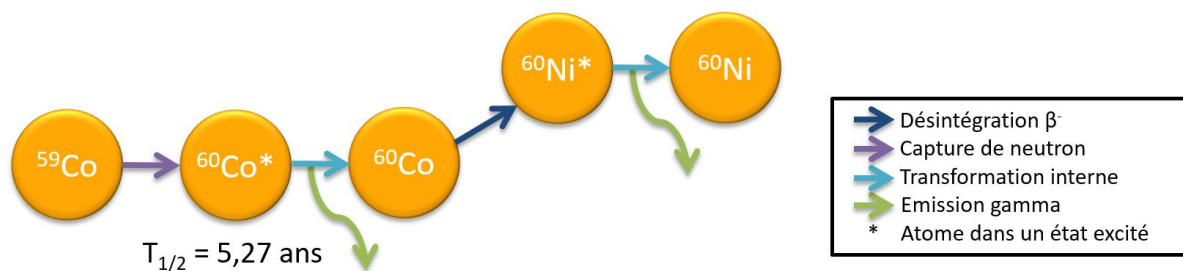


Figure 1 : Schéma de désintégration du ^{59}Co suite à la capture d'un neutron.

Il existe différentes sources de neutrons :

- Un réacteur nucléaire produisant un flux de neutrons suffisamment intense et dont le spectre énergétique est adapté au besoin, par exemple un réacteur de type MTR (*Material Test Reactor*), comme le réacteur Osiris du CEA de Saclay (aujourd'hui arrêté),
- Une source de fissions spontanées. Le californium-252 par exemple, produit des neutrons de 0,7 MeV,

- Un générateur de neutrons rapides¹ qui produit une accélération d'atomes de deutérium dans un accélérateur linéaire. Les atomes de deutérium entrent en collision avec des atomes de tritium, ce qui engendre des réactions de fusion et un dégagement de neutrons rapides de 14 MeV.

Les nucléides possèdent des sections efficaces différentes vis-à-vis des neutrons et les émissions γ sont plus ou moins intenses (pour les nucléides en émettant). Aussi, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'irradiation (flux des neutrons, spectres en énergie des neutrons, durée de l'irradiation) en fonction des éléments d'intérêt.

Après l'irradiation, l'échantillon est hautement radioactif, car de nombreux radionucléides de très courtes périodes sont formés comme le ^{24}Na ($t_{1/2} = 15$ heures). Il en résulte un bruit de fond gamma très élevé. Les radionucléides issus des éléments à doser doivent présenter des périodes radioactives suffisamment longues pour que le radionucléide ne disparaisse pas avant l'analyse, mais pas trop longues pour être facilement mesurables par spectrométrie gamma. La détection est ensuite réalisée à l'aide d'un spectromètre gamma, qui peut être constitué, par exemple, d'un scintillateur (de type NaI) ou d'un cristal semi-conducteur en germanium. Le spectromètre permet la conversion du rayonnement gamma en signal électrique. Les impulsions électriques sont ensuite transformées en données spectrales.

L'analyse par activation neutronique fonctionne particulièrement bien pour les éléments qui présentent des sections efficaces élevées tels que les éléments de la famille des terres rares. Une méthodologie adaptée à chaque élément doit être établie. Cela est effectué en identifiant les radionucléides les plus favorables (PA ou descendants des PA) et les meilleures conditions d'irradiation pour obtenir ces radionucléides. La durée nécessaire à la disparition des radionucléides à vie très courte (au moins une semaine), qui produisent une radioactivité très intense juste après l'irradiation [1–3], la manipulation d'un échantillon radioactif et le besoin d'une source d'irradiation sont les principaux inconvénients de la technique. De plus, une quantité pondérable d'échantillon (de quelques mg à plusieurs centaines de mg) est nécessaire afin de réaliser une analyse [1]. Toutefois, dans les cas les plus favorables, la NAA présente une excellente sensibilité puisqu'elle permet de quantifier des teneurs de l'ordre du ng/g (ou ppb).

Rahman *et al.* [4] ont utilisé cette technique pour la mesure de traces de métaux dans du compost et des fertilisants. Les résultats présentés présentent des RSD (*Relative Standard Deviations* ou écart-type relatifs (correspondant au rapport de l'écart-type sur la moyenne) de l'ordre de 5 à 10 %. Figure 2

¹ Les neutrons rapides possèdent une énergie supérieure à 0,5 MeV et sont à distinguer des neutrons thermiques (énergie moyenne comprise entre 0 à 0,25 eV) et des neutrons épithermiques (énergie comprise entre 1 eV et 0,5 MeV)

b) PIXE

Le principe de la technique d'analyse PIXE (pour Particle-Induced X-ray Emission ou Proton-Induced X-ray Emission) est de générer des rayons X représentatifs du matériau analysé par interaction avec un faisceau de protons d'énergie comprise entre 1,5 et 3 MeV. Ces interactions engendrent une réorganisation du cortège électronique de l'atome, ce qui produit des photons dont la longueur d'onde, qui se trouve dans la gamme des rayons X, dépend de l'élément d'origine (Figure 2). Le spectre énergétique des photons X permet ainsi de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon. De plus, l'intensité des rayons X émis est proportionnelle à la concentration de l'élément irradié. Un paramètre très important pour les performances de la méthode est l'intensité du flux de protons incidents, car plus elle est importante et plus la probabilité de collision augmente. La perte d'énergie des protons lors de l'interaction avec le matériau analysé est également un facteur important qui influence les performances de la technique. Ainsi, plus l'échantillon est dense et plus la perte d'énergie est importante.

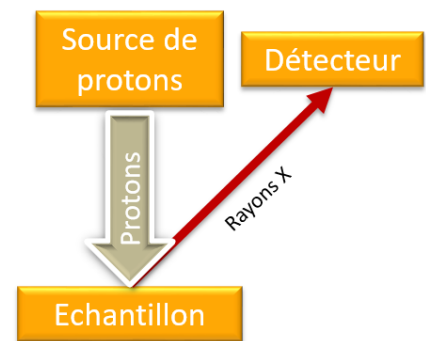


Figure 2 : Schéma de principe de la technique PIXE.

La profondeur de pénétration du faisceau de protons est de l'ordre de quelques μm au maximum [5] et est fonction de l'énergie du faisceau incident et du matériau analysé. La technique PIXE permet donc uniquement d'analyser les couches de surface d'un échantillon massif [6]. Les limites de détection de cette technique sont de l'ordre de la ppm [7].

L'un des avantages de cette technique est qu'elle n'est pas destructive, ce qui permet l'analyse de matériaux précieux comme des tableaux de maître et des bijoux [2]. Elle permet la détection de tous les éléments plus lourds que le sodium. Les éléments de numéro atomique inférieur ou égal à 11 ne sont pas détectés en raison de l'atténuation des rayons X issus de la couche K des éléments légers par la fenêtre en béryllium du détecteur. Pour une gamme d'énergie du faisceau de protons comprise entre 2 et 3 MeV, des limites de détection de l'ordre de la dizaine de ppm sont obtenues pour les éléments légers, du phosphore ($Z=15$) au zinc ($Z=30$) [7]. Des RSD compris entre 5 et 20 % peuvent être obtenus pour des échantillons de sol [8]. Un inconvénient de cette technique est la présence d'interférences avec les raies L des éléments lourds [7].

c) XRF

La fluorescence de rayons X (XRF) est une technique d'analyse fondée sur l'interaction d'un rayonnement X avec un atome qui absorbe cette énergie. Si l'énergie est suffisante, un électron de cœur est éjecté hors de son orbitale atomique (Figure 3). Cette place vacante est ensuite comblée par un électron d'une couche

plus externe. C'est au cours de cette transition électronique qu'un rayon X, dont l'énergie est caractéristique de l'atome d'origine, est émis (Figure 4).

La sensibilité de la technique augmente avec le numéro atomique des éléments à cause du faible rendement de production de rayons X des éléments légers et l'augmentation de l'influence de l'absorption [9]. Il est ainsi difficile de quantifier des éléments plus légers que le sodium ($Z = 11$). La gamme d'éléments analysables par cette technique est donc semblable à celle de la technique PIXE, mais requiert une quantité plus importante d'échantillon, de l'ordre de la centaine de milligrammes [1]. Les échantillons sont souvent préparés par fusion alcaline qui permet de former des perles de verre. Il existe également des spectromètres XRF portables qui permettent des analyses sur le terrain avec une identification rapide des éléments présents sur des sites contaminés. Toutefois, les incertitudes expérimentales obtenus sont souvent assez élevées lorsque les analystes ne disposent pas de matériaux étalons adéquats. Les RSD sont ainsi d'au moins 10 % [10], [11]. Les limites de détection sont généralement de l'ordre de la dizaine de ppm [11]. Toutefois, cette technique présente l'avantage d'être totalement non-destructive, ce qui permet l'analyse de matériaux précieux et l'analyse ultérieure de l'échantillon avec une autre technique [2].

En 2005, une nouvelle méthode d'analyse, la micro fluorescence à rayons X (μ -XRF) a fait son apparition. Le principe de fonctionnement est identique à la fluorescence à rayons X conventionnelle, mais grâce à un faisceau de rayons X plus fin (de l'ordre de la dizaine de μm contre environ un mm pour la XRF) généré par exemple par un synchrotron. La μ -XRF permet d'obtenir une meilleure résolution spatiale, de l'ordre du μm contre quelques centaines de μm à un mm pour la XRF. La μ -XRF présente également une meilleure sensibilité que la XRF ce qui permet de détecter de plus faibles quantités d'analytes, avec des limites de détection inférieures à la ppm [12]. Cette technique est ainsi, par exemple, utilisée par la police scientifique afin de détecter des résidus de poudres issus de tirs d'armes à feu présents sur les mains ou vêtements des suspects. Vansteenberge *et al.* [13] ont analysé des échantillons paléontologiques et obtiennent des RSD sur les mesures de Mg, Zn et Sr compris entre 10 et 30 %.

Enfin, Polese *et al.* [14] ont décrit le prototype d'un spectromètre μ -XRF portable.

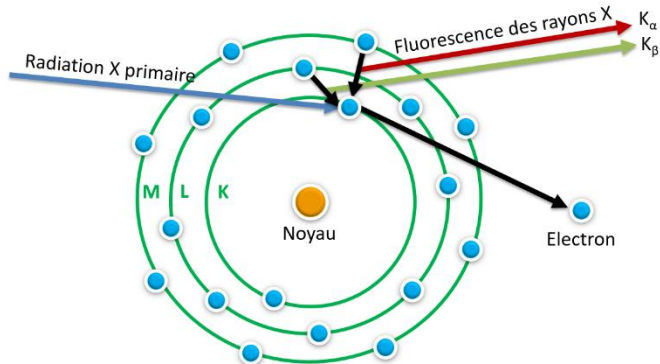


Figure 3 : Schéma illustrant l'éjection d'un électron de cœur et la production de photons X.

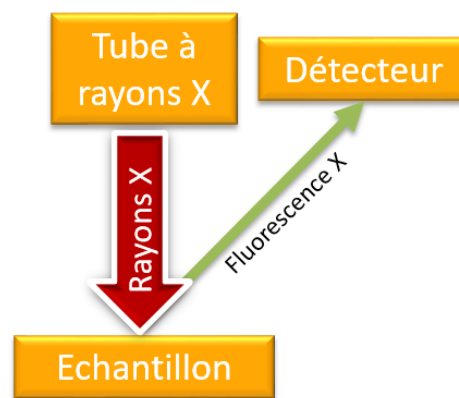


Figure 4 : Schéma de principe de la technique XRF.

d) SEM/EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB, ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) permet par les interactions entre un faisceau d'électrons et la matière de créer une image représentative de la surface d'un échantillon. Plusieurs types d'électrons ou de rayonnement sont émis lors du contact entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. Grâce à des détecteurs adaptés, il est possible de former des images à partir des électrons de rétrodiffusion et des électrons secondaires. Par ailleurs, les rayons X émis par l'échantillon peuvent être utilisés pour déterminer la composition élémentaire du volume analysé si le MEB est équipé d'un spectromètre de rayons X, comme l'EDX (pour *Energy Dispersive X-ray Spectrometry* en anglais). L'interaction entre les électrons incidents et un atome donné produit l'éjection d'un électron de l'une des couches électroniques de l'atome, suivie d'une réorganisation du cortège électronique, ce qui produit l'émission d'un photon X (Figure 5). Les photons X produisent des ionisations dans le semi-conducteur, qui génèrent des paires électrons libres - trous. Ces dernières migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions électriques d'intensités proportionnelles à l'énergie des photons X incident, elles-mêmes caractéristiques de l'atome d'origine. Un discriminateur permet ensuite de séparer les impulsions selon leur intensité et de compter les photons incidents selon leur énergie. Tous les éléments plus lourds que le carbone ($Z = 6$) sont détectables.

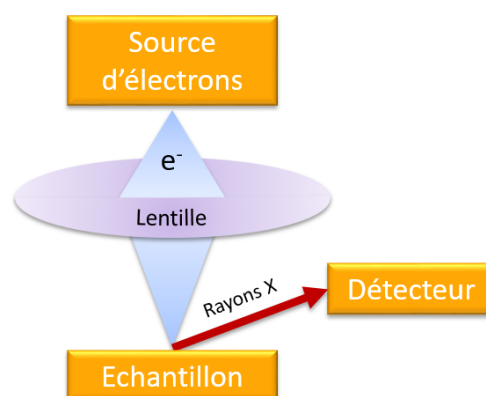


Figure 5 : Schéma de principe de la technique SEM/EDX.

La limite de détection de la technique EDX associée à un MEB est de l'ordre du pourcent, et même de 0,1 % pour les appareils les plus performants et les éléments les plus favorables (émissions X les plus intenses et non interférées) [15]. Les RSD de mesures obtenues sont classiquement compris entre 1 et 10 %.

Cette méthode d'analyse permet également de réaliser des cartographies multi-élémentaires de la surface d'un échantillon. Toutefois, il est délicat d'analyser directement des échantillons très pulvérulents par MEB/EDX en raison du risque d'aspiration de particules dans la colonne électronique du microscope lors de la mise au vide de l'instrument. Il convient de préciser que les quantifications élémentaires par EDX, à l'instar de toutes les méthodes d'analyse directe des solides, sont également sensibles aux effets de matrice et nécessitent des étalons de matrices proches ou similaires à celles des échantillons à analyser.

e) LIBS

La technique LIBS (spectrométrie d'émission atomique de plasma induit par laser, ou *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* en anglais) est, tout comme le couplage LA-ICP-MS, une technique très peu destructive qui repose sur l'utilisation d'un laser pulsé en énergie. Le faisceau, focalisé à la surface de l'échantillon (éventuellement placé sous atmosphère inerte comme l'argon et l'hélium, mais en général sous air), produit une ablation de la surface du matériau analysé et un plasma contenant des ions et des atomes excités provenant de l'échantillon. Lorsque le plasma refroidit, les ions et atomes retournent dans leurs états initiaux et émettent alors des photons qui sont collectés et analysés par un spectromètre optique

(Figure 6). Cette technique permet la quantification de tous les éléments de l'hydrogène ($Z = 1$) à l'uranium ($Z = 92$). Les quantifications ne sont possibles qu'à condition de réaliser au préalable un étalonnage des éléments d'intérêt avec un matériau dont les teneurs en analytes sont certifiées et de matrice identique à celle du matériau à analyser. Des RSD compris entre 5 et 10 % sont couramment obtenus pour de nombreux éléments chimiques.

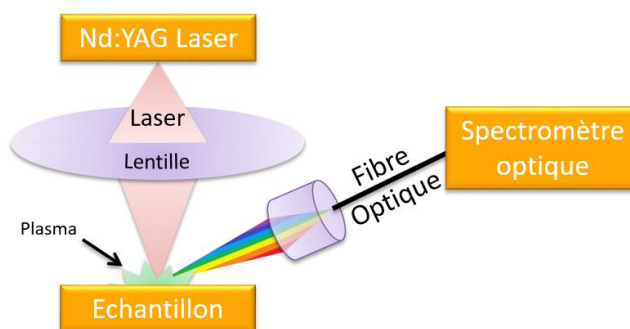


Figure 6 : Schéma de principe de la technique LIBS.

Les avantages de la technique LIBS sont les suivants :

- Elle permet l'analyse directe des solides, sans aucune préparation spécifique avec des délais d'analyse très réduits. La mesure elle-même est très rapide (de l'ordre de la minute). Cependant, les délais de post-traitements des résultats bruts peuvent être relativement longs.
- Certains modèles d'appareils (LIBS portables) peuvent être utilisés sur le terrain.
- La technique est très peu destructive. Le volume ablaté est de l'ordre de quelques μm^3 .
- Cette technique est applicable à tous les types de matériaux, même si leur surface est irrégulière.
- Il est possible de réaliser l'analyse « à distance », de façon déportée, grâce au transfert du faisceau laser par une fibre optique approchée du matériau à analyser. Ceci permet l'analyse d'échantillons dangereux, par exemple de matériaux radioactifs, et de limiter fortement les risques encourus par les analystes.
- La réalisation d'analyse de profils en profondeur est possible, à condition de mesurer à posteriori la profondeur des cratères.
- La technique est quantitative, à condition de disposer de matériaux étalons dont les teneurs en éléments d'intérêt sont certifiées et dont la matrice est identique à celle des matériaux à analyser.
- La LIBS permet l'analyse des éléments de numéro atomique faible (H, Li, B, Be, ...) sans interférence et est plus sensible pour les éléments légers que pour les éléments lourds, à l'opposé de la technique ICP-MS.

Les principaux inconvénients de la technique LIBS sont :

- Un manque de sensibilité qui rend difficile la mesure d'impuretés à l'état de traces. En effet, les limites de détection sont généralement supérieures à 100 ppm pour la plupart des éléments chimiques. Elles sont au mieux de l'ordre de la dizaine de ppm [16], [17].
- La quantification est très imprécise ou difficile si l'on ne dispose pas de matériaux étalons de même matrice que les échantillons, ce qui est assez fréquemment le cas lorsque le laboratoire est confronté à des sollicitations variées. A noter cependant que des méthodes dites « calibration free » font l'objet d'attentions particulières qui pourrait donner un second souffle à cette technique [18]

f) Le couplage LA-ICP-MS

L'ablation laser en tant que technique d'échantillonnage direct de solides pouvant être couplée à un appareil d'analyse élémentaire ou isotopique tel que l'ICP-MS ou l'ICP-AES a été pour la première fois décrite par Gray en 1985 [19] afin de déterminer la composition élémentaire et/ou isotopique du matériau étudié.

Le faisceau laser est focalisé par un jeu de miroirs et de lentilles sur la surface d'un échantillon solide placé dans une chambre d'ablation (Figure 7). L'énergie du laser est absorbée en surface de l'échantillon de sorte qu'une ablation du matériau soit réalisée. Des particules de plus ou moins grande taille sont formées par l'interaction laser/échantillon, sont entraînées par un courant de gaz et introduites dans le plasma de l'instrument afin d'être atomisées et ionisées. Les ions formés sont ensuite injectés dans le spectromètre de masse.

En régime impulsionnel nanoseconde, le faisceau laser est généralement émis à partir d'un cristal Nd : YAG (ou grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme), mais l'utilisation de lasers à excimères (par exemple ArF) est assez fréquente. En régime femtoseconde, ce sont des cristaux Ti-Saphir ou KGW-Yb qui sont généralement utilisés.

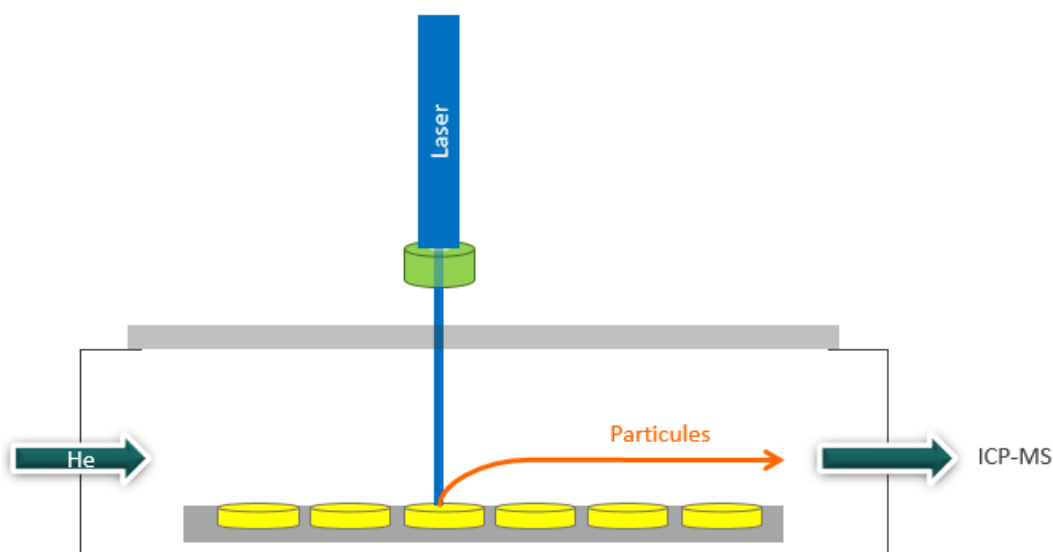


Figure 7 : Schéma d'une chambre d'ablation laser contenant plusieurs échantillons.

g) Utilisation du couplage LA-ICP-MS dans la littérature

Le couplage d'ablation laser – ICP-MS a été pour la première fois mis en œuvre pour l'analyse de roches utilisées comme matériaux de référence certifiées en composition élémentaire [19]. L'utilisation principale de la technique LA-ICP-MS est d'ailleurs actuellement encore l'analyse d'échantillons géologiques [1], [10], [20–32]. Cependant, ce couplage est également utilisé par exemple dans les domaines suivants :

- L'industrie nucléaire, avec l'analyse d'impuretés élémentaires dans des minerais d'uranium [33] et des concentrés miniers d'uranium [34], [35].
- La lutte contre la prolifération nucléaire avec la mesure de la composition isotopique de l'uranium présent dans des particules micrométriques [36], [37] ;

- La criminalistique nucléaire [34], [35], [38], [39], qui a pour objectif de déterminer l'origine, l'usage potentiel et l'historique industriel de matériaux nucléaires qui font l'objet de trafics illicites ;
- La police scientifique, au travers de l'analyse de divers matériaux comme les rubans adhésifs [40–42], des échantillons de sols [43], d'os et de dents [44] ;
- La biologie et la biochimie pour des analyses de protéines [45–49] ;
- Les études environnementales via l'analyse de divers échantillons prélevés dans l'environnement telles que des poussières sur les routes, des particules urbaines, des échantillons de sol ou encore des boues d'épuration [50] ;
- Les études archéologiques par l'analyse d'objets précieux comme des poteries [2] ou des céramiques [51] ;
- La sécurité alimentaire, par exemple avec l'analyse du mercure en tant qu'impureté dans le miel (par le couplage LA-ICP-OES) [52] ;
- L'étude des conséquences environnementales des accidents nucléaires par la caractérisation de particules radioactives issues des accidents nucléaires, par exemple dans le cas de la centrale de Fukushima [53].

On remarque ainsi que les domaines d'applications du couplage LA-ICP-MS sont très variés tout comme les matériaux analysables.

L'utilisation du couplage LA-ICP-MS pour l'analyse de matériaux nucléaires est encore très marginale et il existe très peu de publications dans ce domaine. Par exemple, Spano *et al.* [34] ont comparé les performances du couplage LA-ICP-MS avec celles de la méthode classique par voie liquide (SM-ICP-MS) pour la mesure des impuretés élémentaires dans des concentrés miniers d'uranium. Pour cette étude, deux instruments distincts de type ICP-MS à secteur magnétique ont été utilisés : un "Attom" de Nu-Instruments et un "Element 2" de Thermo-Scientific. Pour l'analyse par LA-ICP-MS, un laser de longueur d'onde 213 nm et de durée d'impulsion de l'ordre de la ns a été utilisé. L'objectif était de mesurer la concentration des éléments terres rares présents à l'état de traces (de quelques dixièmes de ppm à des dizaines de ppm), qui permettent de remonter à l'origine géologique du minerai. Les auteurs n'ont pas observé de différence significative entre les concentrations mesurées avec les deux méthodes. Les échantillons utilisés en LA-ICP-MS ont été préparés en mélangeant la poudre d'UOC (pour « *Uranium Ore Concentrate* ») à une résine époxy. La durée nécessaire à la réalisation de l'analyse et à la préparation des échantillons par voie solide est fortement réduite par rapport à la mesure classique par dissolution chimique puis mesure ICP-MS par voie liquide passant de 4 jours à quelques heures. Pour l'analyse en voie liquide, un étalonnage externe a été réalisé avec une solution multi-élémentaire en plasma humide. L'étalonnage par voie solide a été réalisé par la combinaison de l'ajout d'un étalon interne (vanadium) et un étalonnage externe effectuée avec des matériaux de référence certifiés (MRC) et de même matrice (tels que le MRC "CUP-2" de *Natural Resources Canada*). La limite de détection la plus faible obtenue par LA-ICP-MS est de l'ordre de 500 ppb. Les incertitudes élargies (avec un facteur de recouvrement de 2 pour un intervalle de confiance de 95 %) dépendent de la méthode utilisée ; elles sont comprises entre 1,5 et 8 % en voie liquide et entre 10 % et 30 % en couplage avec l'ablation laser.

La deuxième étude pertinente dans le domaine nucléaire est celle de Jovanovic *et al.* [35] qui ont récemment décrit une méthode de dosage par LA-ICP-MS (laser ns LSX-213G de Teledyne et spectromètre de masse Agilent 8800 triple-quadripôle) d'une large gamme d'éléments dans des concentrés miniers

d'uranium. Les concentrations élémentaires sont très variables et sont comprises entre la ppb et le dixième de pourcent. Des pastilles ont été préparées par mélange des UOC et de Lycowax, un liant organique dans les proportions 1 : 5. Le mélange a été pressé en disques de 31 mm de diamètre sous 32 t/cm² de pression ou de 9 mm de diamètre de diamètre sous 9 t/cm². Les étalonnages ont été réalisées avec une gamme de matériaux étalons de matrice identique aux échantillons. Les concentrations mesurées sont en bon accord avec les résultats obtenus par voie liquide pour 47 éléments parmi les 59 analysés et les incertitudes-élargies obtenues sont similaires aux résultats de Spano *et al.* [34]. Les écarts à la justesse des résultats sont inférieurs à 20 %. Des différences plus importantes ont été relevées pour des éléments dont les concentrations sont proches de la limite de détection.

2) Techniques d'analyses multi-élémentaires nécessitant une dissolution de l'échantillon

a) Dissolution de l'échantillon

Les échantillons sont généralement mis en solution par des attaques chimiques successives à l'aide d'acides concentrés (acides fluorhydrique, chlorhydrique et nitrique). Les solutions doivent ensuite être diluées très fortement, d'au moins un facteur 1 000, pour obtenir des teneurs en solides dissous inférieures à 0,1 % dans les solutions introduites dans le spectromètre.

La nécessité de dissoudre l'échantillon constitue un inconvénient important de la technique. En effet, les étapes de mise en solution consomment des volumes importants d'acides de grande pureté (et par conséquent coûteux) et nécessitent des équipements appropriés (sorbonnes ventilées). De plus, les phases d'évaporation prennent du temps (au moins deux jours).

Par ailleurs, les échantillons sous forme liquide sont davantage sujets aux contaminations extérieures (contaminations par la verrerie, l'atmosphère et les réactifs au cours des étapes de dissolution et d'évaporation). Enfin, certains éléments chimiques sont instables dans le milieu chimique final choisi pour la mesure par ICP-MS (généralement HNO₃ 0,3 M) comme le mercure ou le tungstène. Ces éléments auront tendance à précipiter ou à s'adsorber sur les parois.

Les deux techniques majeures d'analyse multi-élémentaire par voie liquide sont l'ICP-AES et l'ICP-MS.

b) Mesure par ICP-MS après dissolution

En ICP-MS, l'introduction des échantillons se fait habituellement sous forme liquide. Les échantillons sont aspirés à l'aide d'une pompe péristaltique ou par effet Venturi puis sont transformés en aérosol grâce à un nébuliseur. Une chambre de nébulisation, située en amont de la torche, permet de sélectionner les gouttelettes les plus fines. L'aérosol est envoyé dans une torche plasma alimentée en argon gazeux et située dans l'axe d'une bobine à induction (Figure 8). Le plasma est créé grâce au phénomène de couplage inductif, qui se produit en faisant circuler un courant à très haute fréquence dans la bobine à induction, créant ainsi un champ magnétique dans l'axe de la torche. Des électrons et ions d'argon produits par une électrode en amont de la torche au moment de l'allumage du plasma entrent alors en précession rapide autour de l'axe du champ magnétique. Les chocs produits par les ions et électrons sur le gaz plasmagène (Ar) induisent une

augmentation rapide de la température, jusqu'à l'ignition du plasma. Le plasma est un gaz partiellement ionisé.

Grâce à la température élevée du plasma (de l'ordre de 7500 K pour un plasma d'argon), les éléments en solution sont ionisés. Les ions sont ensuite transmis vers l'analyseur après être passés par deux cônes d'extraction (cônes échantillonneur et écrêteur) qui assurent la transition d'un milieu à pression atmosphérique vers le vide poussé présent dans l'analyseur.

Un plasma d'argon est une source d'énergie importante qui permet de dissocier les molécules et de dépasser largement le potentiel de première ionisation de la plupart des atomes (Figure 9). On remarque que le potentiel de première ionisation augmente globalement avec le taux de remplissage de la couche électronique de surface et avec la diminution de la taille de l'atome. Les éléments à haut potentiel de première ionisation ne seront que partiellement ou pas du tout ionisés. Par exemple, dans un plasma d'argon, le fluor n'est que très faiblement ionisé, car son potentiel de première ionisation est plus élevé que celui de l'argon. De plus, le plasma est de nature instable et le signal détecté a tendance à décroître dans le temps si des dépôts de sels se déposent sur les cônes par exemple. Ces rendements sont également très fortement influencés par de nombreux réglages instrumentaux, dont certains sont fixés avant l'analyse (position de la torche, débits des gaz, tensions des lentilles ioniques, débit d'introduction de l'échantillon, etc.) et par certaines caractéristiques propres à l'échantillon (acidité, taux de solides dissous, effets de matrice). Ces phénomènes sont partiellement ou totalement corrigés à l'aide d'étalons appropriés. Il est donc indispensable d'obtenir un plasma le plus stable possible afin d'éviter de fortes variations dans le taux d'ionisation des éléments au cours du temps.

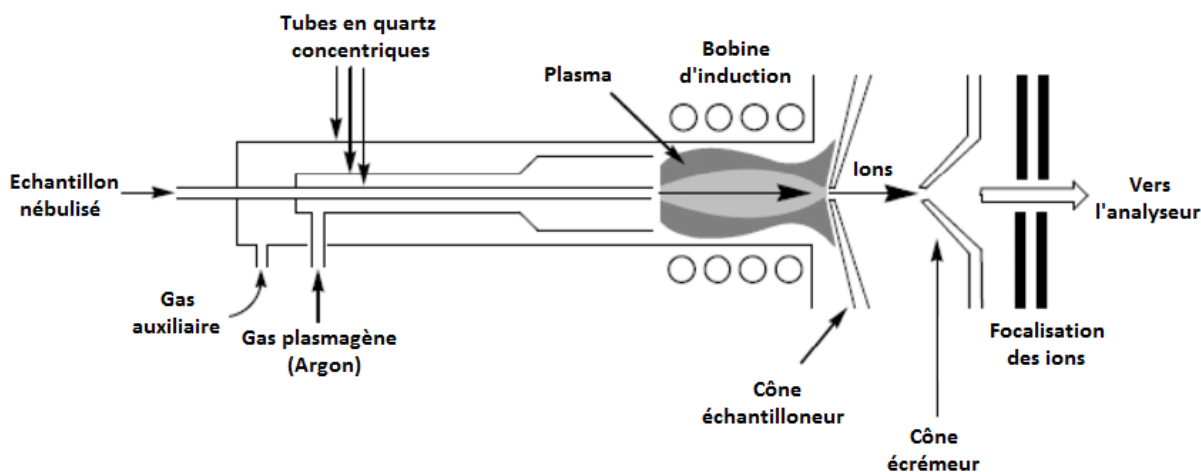


Figure 8 : Schéma de la source d'un ICP-MS [54].

Comme dans le cas des mesures par ICP-AES, les analyses par ICP-MS sont réalisées après un traitement préalable de l'échantillon par voie chimique. Certains auteurs utilisent l'acronyme de SM-ICP-MS (SM pour *solution mode*). Cette méthode par voie liquide permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre de la ppt dans les solutions et pour un grand nombre d'éléments chimiques. Ainsi, l'ICP-MS permet de détecter et de doser des éléments à des niveaux de concentrations beaucoup plus faibles que les autres techniques décrites précédemment.

Il est possible de doser la grande majorité des éléments du tableau périodique par ICP-MS. La mesure elle-même est très rapide et n'excède généralement pas quelques minutes. Des analyses multi-élémentaires décrites par Engström *et al.* [55] ont permis d'obtenir des résultats avec des RSD moyens compris entre 5 et 10 % pour des échantillons de sol.

Il convient de préciser que les dissolutions et dilutions doivent être réalisées dans des conditions de grande propreté et avec des réactifs ultra-purs afin de minimiser les risques de contamination par l'ambient ou par une autre série d'échantillons (contaminations croisées). Sur ce plan, la technique ICP-AES est plus robuste par rapport aux risques de contamination que l'ICP-MS puisque sa sensibilité est nettement plus faible et ses limites de détection beaucoup plus élevées que celles de l'ICP-MS.

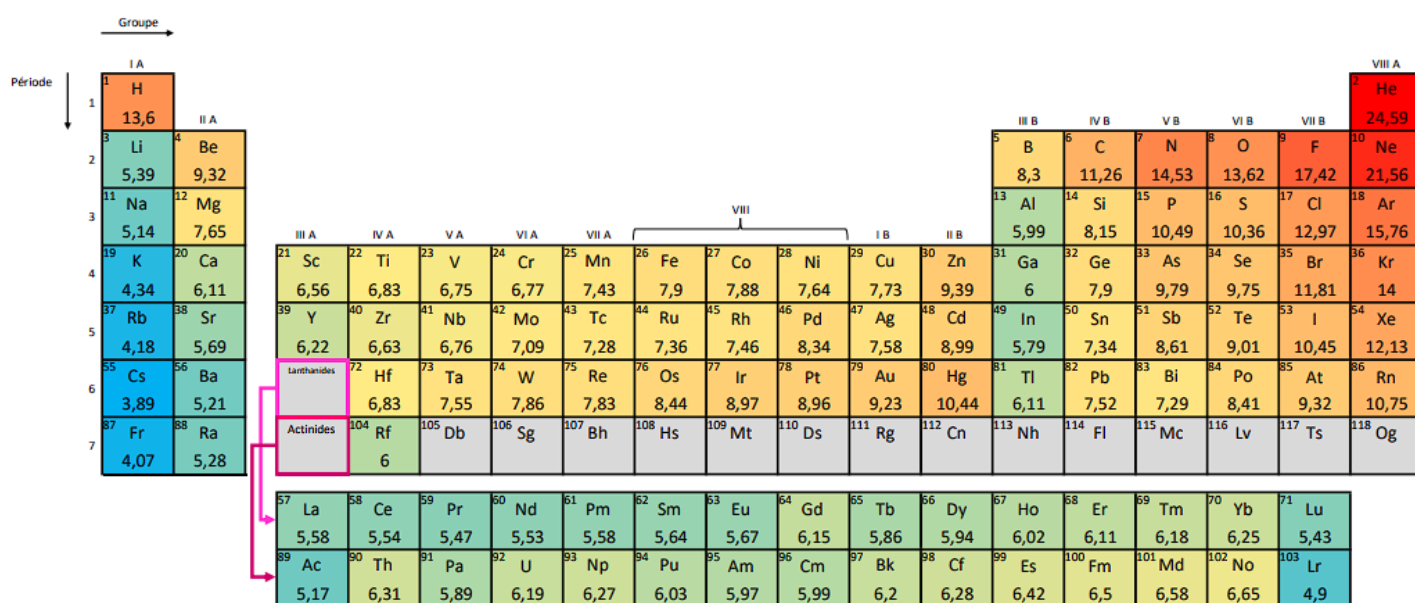


Figure 9 : Potentiels de première ionisation des éléments du tableau périodique, exprimés en eV [56], [57].

Outre la nécessité de dissoudre l'échantillon, le principal désavantage de cette méthode (comme dans le cas de l'ICP-AES) réside dans le fait que les solutions étalons ne peuvent être conservées au-delà de quelques jours/semaines. Il faut donc en préparer régulièrement, ce qui nécessite de nombreuses manipulations de solutions étalons liquides. Ces solutions doivent recouvrir l'ensemble des éléments analysés.

c) Mesure par ICP-AES après dissolution

L'ICP-AES (également appelée ICP-OES), est une technique de spectrométrie optique : ce sont les photons produits par le retour à l'état fondamental des atomes et des ions atomiques excités thermiquement dans la source ICP. Les nombreuses transitions électroniques possibles conduisent pour chaque atome ou ion atomique à l'émission de plusieurs raies caractéristiques de l'élément considéré. La lumière ainsi émise par le plasma est analysée par un ou plusieurs monochromateurs ou un polychromateur (Figure 10). En fonction de l'intensité des raies du spectre d'émission, il est possible de quantifier les éléments grâce à un

étalonnage préalable. La détection des éléments peut être réalisée simultanément avec un système de détection adéquat. L'introduction des échantillons est effectuée sous forme liquide, à l'aide d'un système d'introduction analogue à celui de l'ICP-MS (nébuliseur, chambre de nébulisation). Cependant, cette technique peut, comme pour l'ICP-MS, être couplée à un système d'ablation laser.

Toutefois, la sensibilité de cette technique est plus faible que celle de l'ICP-MS. Ainsi, les limites de détection pour l'analyse de matériaux géologiques dissouts sont de l'ordre de la ppm à la ppb en fonction des éléments [58], [59]. Cette technique analytique est soumise à des interférences spectrales [60]. En effet, certains éléments ont des raies d'émission trop proches pour être résolues par le spectromètre. L'analyste doit être vigilant quant au choix des longueurs d'onde d'analyse. Par exemple, dans le cas de l'analyse d'un matériau uranifère, les raies principales du fer, du plomb et du titane à respectivement 367, 386,6 et 389 nm sont comprises dans le spectre d'émission de l'uranium [61] et ne peuvent être utilisées pour la mesure. Avec cette technique, Roje et Galinec [62] mentionnent l'obtention de RSD compris entre 5 et 15 % pour l'analyse d'échantillons de sol.

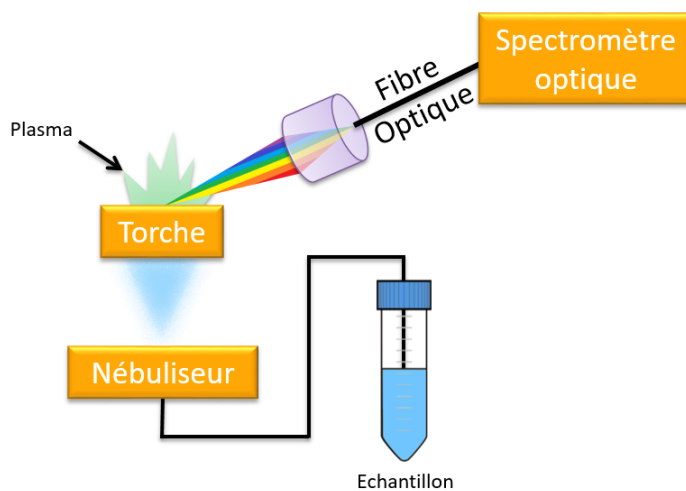


Figure 10 : Schéma de principe de la technique ICP-AES.

3) Synthèse

Les avantages, les inconvénients et les performances des différentes techniques précédemment décrites sont résumés dans le Tableau 1.

Au vu des performances générales décrites dans la littérature, il apparaît que pour la mesure de la composition élémentaire des solides, jusqu'aux impuretés à l'état de traces, le couplage LA-ICP-MS, pourrait être une alternative à l'ICP-MS en voie liquide, qui implique une dissolution des échantillons. Cela est dû à la sensibilité de la technique ICP-MS et de la capacité d'échantillonnage direct de solides de compositions et de géométries variées de l'ablation laser.

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

Tableau 1: Synthèse des avantages et inconvénients des techniques d'analyse multi-élémentaires.

Technique	Limite de détection	RSD typiques obtenus	Avantages	Inconvénients
NAA	ppb	Entre 5 et 10 % (composts et fertilisants)	Faibles limites de détection pour certains éléments.	Echantillons très radioactifs après l'irradiation ; difficultés d'analyse des radionucléides à faibles périodes radioactives ; peut nécessiter plusieurs jours d'attente entre l'irradiation et l'analyse ; nécessité d'accès à une source d'irradiation neutronique.
PIXE	Dizaine de ppm	Entre 5 et 20 % (sol)	Technique non destructive ; permet l'analyse de tous les éléments plus lourds que le sodium.	Interférences spectrales sur les raies L des éléments lourds.
XRF	Dizaine de ppm	De l'ordre de 10 % (roche)	Analyses rapides pouvant être réalisées sur le terrain ; permet l'analyse de tous les éléments plus lourds que le sodium ; technique non-destructive.	Augmentation de la sensibilité avec le numéro atomique (éléments plus lourds favorisés) ; incertitude sur les mesures élevées (10 % de RSD).
μXRF	Sub-ppm	Entre 10 et 30 % (échantillons paléontologiques)	Meilleure résolution spatiale que la XRF ; permet l'analyse de tous les éléments plus lourds que le sodium ; technique non-destructive.	Diminution de la sensibilité avec le numéro atomique (éléments plus légers).
SEM/EDX	0,1%	Entre 1 et 10% en moyenne	Possibilité de réaliser des cartographies multi-élémentaires de la surface de l'échantillon.	Limites de détection élevées ; les matériaux trop pulvérulents peuvent polluer l'instrument. Nécessité de matériaux de matrice identique à l'échantillon pour la quantification.
LIBS	Dizaine de ppm	Entre 5 et 10% en moyenne	Technique très peu destructive ; permet l'analyse des éléments légers (H, Li, B, Be...) sans interférence ; pas d'étapes de préparation de l'échantillon ; existence d'appareils de terrain ; analyse de tous types de matériaux même avec une surface irrégulière ; analyses réalisables "à distance" grâce à une fibre optique ; réalisation de profils en profondeur.	Manque de sensibilité pour la mesure d'éléments à l'état de traces ; quantification difficile en absence de matériaux étalons de même matrice que les échantillons.
ICP-MS	ppb voire ppt	Entre 5 à 10% en moyenne	Possibilité de couplage avec des techniques d'échantillonnage solide ; très faibles limites de détection ; faibles durées de mesure (de l'ordre de quelques minutes).	Dissolution de l'échantillon. Nécessité de prendre des précautions pour éviter les contaminations liées aux acides, matériels utilisés ; préparation régulière d'étalons de travail.
ICP-AES	ppm voire centaine de ppb	Entre 5 et 15% en moyenne (sol)	Possibilité de couplage de la technique ; obtention rapide de la composition en éléments majeurs et mineurs.	Dissolution de l'échantillon ; limites de détection élevées (de l'ordre de la centaine de ppm) pour les terres rares ; interférences spectrales.

II) La technique analytique LA-ICP-MS

1) Le système ICP-MS

La source d'ionisation ayant déjà été décrite précédemment (I.2.b), cette section ne sera pas de nouveau détaillée.

a) L'analyseur

L'analyseur est la partie du spectromètre de masse qui permet la séparation des ions selon leur rapport masse sur charge. Il existe différents types d'analyseur. Les trois principaux sont l'association d'un secteur électrostatique et d'un secteur magnétique, le filtre en masse quadripolaire et les analyseurs à temps de vol (TOF pour *Time Of Flight*). Ces trois types d'analyseurs peuvent être couplés avec un dispositif d'ablation laser.

i) Secteurs électrostatique et magnétique

On nomme les ICP-MS équipés de l'association d'un secteur magnétique et d'un secteur électrostatique des ICP-MS à double focalisation. La plupart des ICP-MS à double focalisation actuellement commercialisés sont à configuration dite « Nier-Johnson inverse ». Dans cette configuration, les ions sont tout d'abord transmis vers le secteur magnétique puis vers le secteur électrostatique servant de filtre en énergie. D'autres configurations existent telles que la configuration Nier-Johnson inverse (secteur magnétique puis secteur électrostatique) et la configuration Mattauch-Herzog (secteur électrostatique puis secteur magnétique de courbure inverse).

Le secteur magnétique permet la séparation des ions en fonction de leur rapport masse sur charge grâce à l'utilisation d'un champ magnétique perpendiculaire au plan de la trajectoire initiale des ions. Les ions les plus lourds seront moins déviés que les plus légers (Figure 11). Ce phénomène s'explique par la force de Lorentz (ou force électromagnétique) qui est la force subie par une particule chargée et soumise à un champ magnétique. Cette trajectoire de rayon r (en m) s'exprime en fonction de la masse m (en g), de la vitesse de la particule v (en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), de la charge électrique q ($\text{A}\cdot\text{s}^{-1}$) et du champ magnétique B (en $\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-1}$ ou Tesla) selon la formule (1) ci-dessous :

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (1)$$

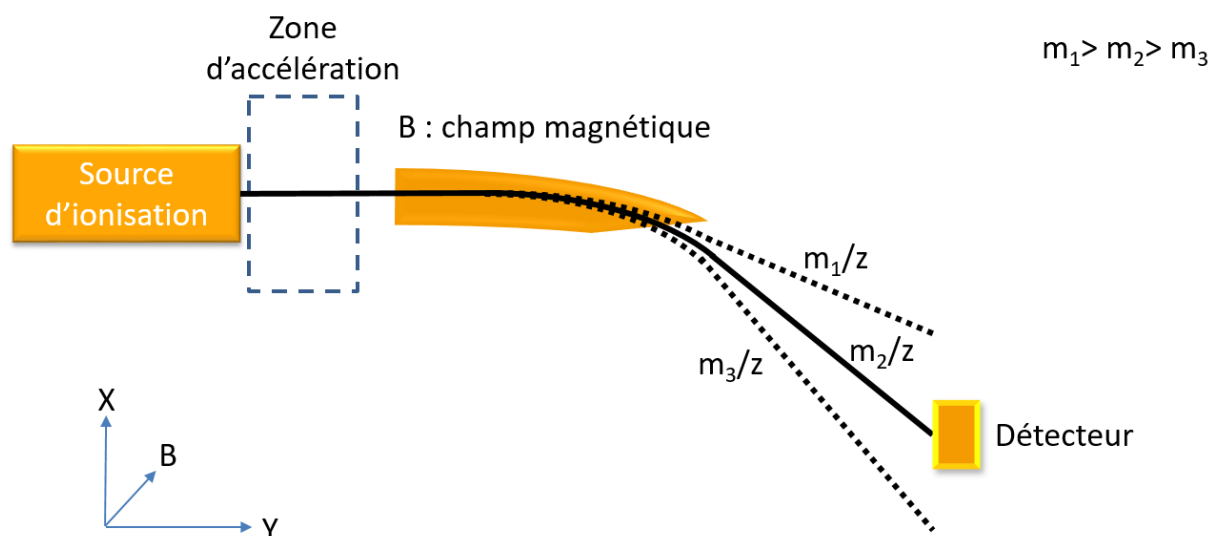


Figure 11: Schéma de principe d'un secteur magnétique [1].

Ce type d'ICP-MS est dit « à double focalisation » et permet d'atteindre une résolution de 10^5 permettant ainsi de s'affranchir d'interférences (polyatomiques) lors d'analyses multi-élémentaires.

ii) Quadripôle

Les quadripôles sont des analyseurs fréquemment utilisés en spectrométrie de masse aussi bien pour des analyses de composés organiques que pour les analyses élémentaires et isotopiques. Cet analyseur se compose de 4 électrodes parallèles qui se présentent sous la forme de barreaux cylindriques. Les électrodes opposées sont traversées par un courant alternatif identique et les électrodes adjacentes portent des charges électriques inverses (Figure 12). Un champ électrique est ainsi formé et dans lequel seuls les ions d'un certain rapport m/z entrent en résonance. Ceci leur permet d'avoir une trajectoire stable et ainsi de sortir de l'analyseur. Les autres ions perdent leur charge au contact du quadripôle ou en sont éjectés.

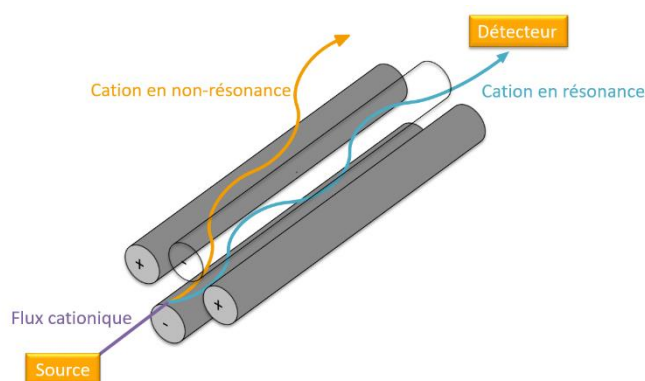


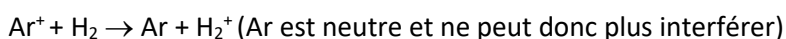
Figure 12: Schéma de principe d'un quadripôle.

Le quadripôle est un filtre en masse utilisé pour la plupart des ICP-MS actuellement commercialisés, en raison de son faible coût. Toutefois, sa résolution en masse est relativement faible et variable en fonction de la masse analysée. Généralement, la résolution est de plus de 300 pour l'analyse de l'uranium et de 10 pour le lithium. La faible résolution du quadripôle peut entraîner une superposition de signal plus aisément (interférence de ^{56}Fe par $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ par exemple) et donc causer de réels problèmes d'interférence pour les analyses multi-élémentaires.

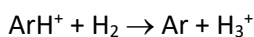
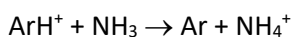
Les quadripôles ne sont pas toujours utilisés en tant que filtre de masse, mais peuvent être employés comme constituant d'une chambre de collision-réaction (on peut également utiliser un hexapôle ou un

octopole) placé en amont du quadripôle utilisé comme filtre de masse. Les systèmes conventionnels de chambres de réaction/collision consistent à introduire le faisceau ionique en sortie des cônes refocalisé par des lentilles ioniques dans l'enceinte d'un multipôle légèrement priorisée avec un gaz de collision (He, Ar, Ne) ou un gaz de réaction (H₂, O₂, NH₃, CH₄, etc.) placé en amont du filtre de masse quadripolaire. Les collisions avec un gaz rare permettent de thermaliser plus rapidement les ions polyatomiques, plus volumineux et donc possédant une section efficace plus grande que les ions monoatomiques. Ainsi, les ions polyatomiques sont-ils stoppés plus rapidement que les ions monoatomiques. L'approche consistant à utiliser des gaz de réaction permet de générer des réactions de transfert de charges, de transfert de proton ou d'attachement de manière sélective sur les ions d'intérêt ou leurs interférents telles que présenté ci-dessous :

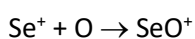
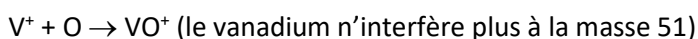
Transfert de charge :



Transfert de proton :



Attachement :



Plus récemment, une nouvelle approche est apparue. Elle consiste à placer la cellule de collision/réaction entre deux filtres de masse quadripolaires afin de réaliser de la MS/MS (également appelée MS²). Son principe de base consiste à sélectionner à l'aide d'un premier analyseur une masse correspondant à celle de l'isotope d'intérêt ou d'un ion moléculaire interférent. L'ajout d'un premier filtre de masse quadripolaire permet de faire réagir à un instant donné dans la cellule de collision uniquement les ions d'intérêt (par attachement par exemple) soit les interférents (Figure 13). Il y a ainsi beaucoup moins de sous-produits de réaction qui dans le cas d'une simple cellule de collision pourraient créer à leur tour des interférences. Le spectre de masse est alors beaucoup plus simple à traiter. Cette approche permet de résoudre des interférences polyatomiques voire isobariques (pourvu que le gaz de réaction ne réagisse qu'avec l'analyte ou l'interférent) de manière inégalée à ce jour.

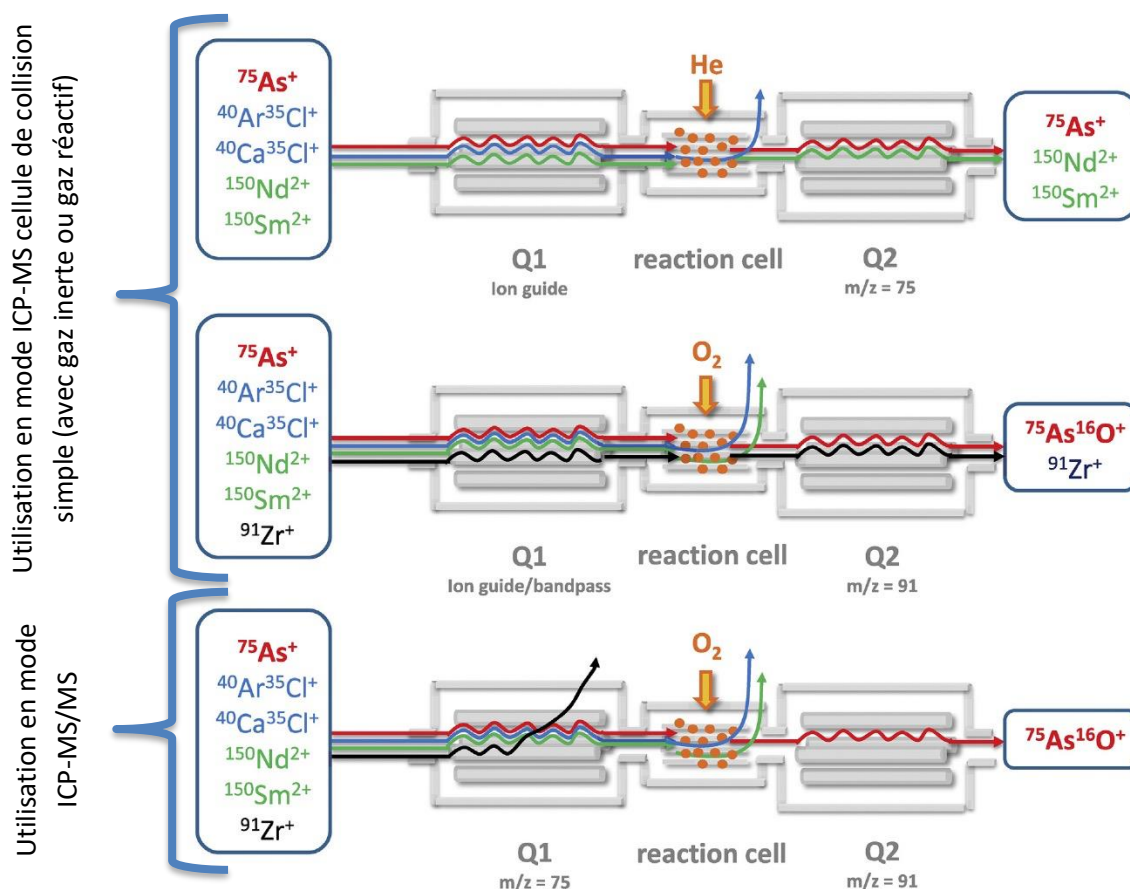


Figure 13: Exemples d'utilisation d'une cellule de collision placée entre deux quadripôles.

iii) Analyseur à temps de vol

L'analyseur à temps de vol ou TOF (pour *Time Of Flight* en anglais) a un principe de fonctionnement reposant sur le temps de parcours des ions dans le tube de vol. Les ions sont transmis vers le détecteur suite à l'application d'une tension accélératrice à l'ensemble des ions, via un tube de vol libre. Toutefois, les ions de masses différentes n'auront pas la même accélération et la séparation des ions va dépendre de la vitesse acquise lors de la phase d'accélération. Plus le rapport m/z de l'ion est faible et plus l'ion traverse rapidement le tube de vol. Ainsi, en fonction du temps d'arrivée de l'ion, il est possible de remonter à son rapport m/z . Les ions sont donc envoyés par paquets dans l'analyseur et la différence entre le moment d'arrivée et le moment de départ permet de déterminer le rapport m/z de l'ion détecté à un instant précis et d'établir un spectre de masse.

Pour un analyseur TOF, des masses importantes peuvent être détectées, jusqu'à un rapport m/z supérieur à plusieurs centaines de milliers d'unités de masse atomique. Dans l'analyseur, plus la distance de vol des ions est importante et plus la résolution augmente. C'est pour cela que certains analyseurs à temps de vol comportent un réflectron (miroir électrostatique qui impose un champ électrique opposé au champ d'accélération initial), bien que cela réduise la capacité d'analyse pour des rapports m/z élevés (Figure 14).

Le réflectron permet d'allonger la distance de vol sans pour autant augmenter les dimensions de l'analyseur, et permet ainsi d'augmenter la résolution de l'appareil. Typiquement, on obtient pour les masses lourdes (U, Th) les meilleures résolutions. Pour un tube de vol de 50 cm, elles sont de l'ordre de 3 000 et de l'ordre de 6 000 avec un tube de vol de 100 cm. Notons que traditionnellement la résolution en spectrométrie de masse ToF est calculée à 50 % de la hauteur du pic de masse, ce qui correspond pour ces deux longueurs de tube de vol à des valeurs d'environ 1 500 et 3 000 si le calcul est réalisé à 10 % de la hauteur du pic (méthodes conventionnellement utilisées avec les ICP-MS quadripolaires et à double focalisation).

Dans le cadre d'analyses multi-élémentaires, la durée de balayage des masses correspondant à l'ensemble du tableau périodique est dépendante de la résolution de l'appareil (liée à la longueur du tube de vol et du temps de vol). Typiquement, un ICP-ToF-MS avec un tube de vol de 50 cm (le plus utilisé à ce jour) permet d'acquérir 30 000 spectres de masse complets ($m/z = 6$ à 238) par seconde. Cela contraste avec les ICP-MS quadripolaires ou à secteurs magnétiques qui sont limités à environ seulement quelques spectres de masse ($m/z = 6$ à 238) par seconde, voire moins d'un spectre par seconde, en fonction de la résolution spectrale choisie. En revanche, les ICP-ToF-MS ne permettent pas d'égaliser les spectromètres de masse quadripolaire ou à double focalisation en termes de sensibilité. A titre d'exemple sur ^{238}U on aura 1 000 000 cps/ppb avec un ICP-MS/MS, 7 000 000 cps/ppb avec un ICP-MS à double focalisation et seulement 50 000 cps/ppb avec un ICP-ToF-MS doté d'un tube de vol de 50 cm.

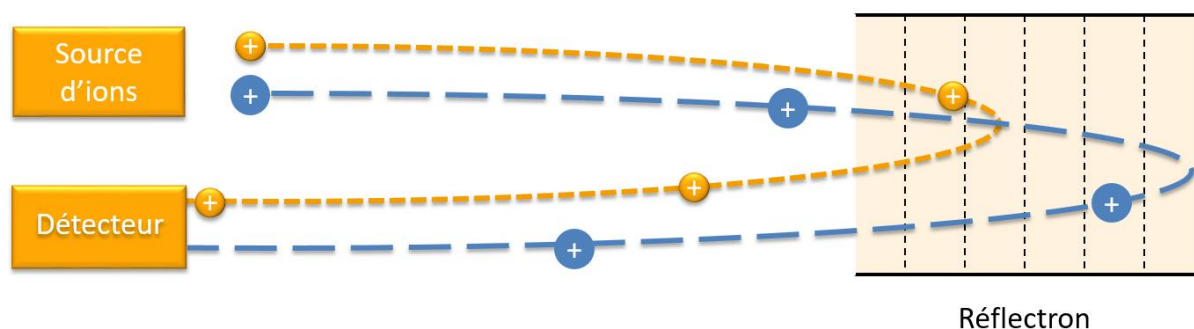


Figure 14 : Schéma de principe d'un analyseur à temps de vol comportant un réflectron.

b) Le système de détection

Il existe différents types de détecteurs pour les spectromètres de masse : les cages de Faraday, les multiplicateurs d'électrons secondaires à dynodes discrètes (SEM), les multiplicateurs d'électrons secondaires à dynode continue ou Channeltron (CEM), etc. Un ICP-MS qui ne dispose que d'un seul détecteur (mono-collecteur) réalise l'acquisition des rapports m/z d'intérêt de façon séquentielle.

i) Les cages de Faraday

Les ions entrent en collision avec la paroi métallique de la cage de Faraday, se neutralisent suite à l'impact et créent ainsi un courant de neutralisation (courant issu de la décharge des ions sur la paroi de la cage). Ce courant est alors converti en tension électrique à l'aide d'un circuit RC (comportant une résistance et un condensateur, Figure 15). Ce circuit

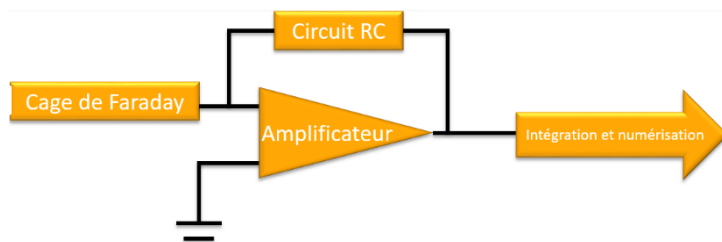


Figure 15 : Schéma représentant une cage de Faraday associée à son système d'amplification.

contient une résistance de grande impédance, généralement, de 10^{10} ou $10^{11} \Omega$. Depuis quelques années, les constructeurs ont implanté des résistances d'impédances plus importantes, de 10^{12} et $10^{13} \Omega$. L'intérêt de ces résistances élevées est qu'elles permettent l'augmentation du signal [64]. Si on augmente la résistance d'un facteur 10, le signal augmentera de ce même facteur. La valeur efficace du bruit de fond, V_{eff} , sera quant à elle amplifiée d'un facteur $\sqrt{10}$ suivant la relation de Johnson :

$$V_{eff} = \sqrt{4k_B T R \Delta f} \quad (2)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23} J.K^{-1}$), T est la température absolue de la résistance (en K), R est la résistance (en Ω) et Δf , la bande passante du système. Afin de minimiser le bruit de fond thermique, les cartes électroniques de toutes les cages de Faraday sont régulées en température et sont placées sous vide.

Ainsi, augmenter la résistance d'un facteur 10 conduit à l'augmentation du rapport signal sur bruit d'un facteur $\sqrt{10}$. Cette augmentation du rapport signal sur bruit permet ainsi de diminuer la limite de détection et de quantification de l'appareil. Toutefois, une cage de Faraday présente un seuil de saturation qui dépend de la résistance qui lui est associé : 500 V pour une résistance $10^{10} \Omega$, 50 V pour une résistance $10^{11} \Omega$, 5 V pour une $10^{12} \Omega$ et 0,5 V pour une $10^{13} \Omega$. Ainsi, les cages de Faraday à impédances élevées permettent de mesurer des signaux moins intenses mais leur seuil de saturation est également plus faible. Sachant que la conversion des volts en coups par secondes (cette dernière unité étant classiquement utilisée en ICP-MS quadripolaire, double focalisation et temps de vol) d'un signal obtenu avec une résistance de $10^{12} \Omega$ est : $1 V = 62\,500\,000$ cps. Ainsi, les cages de Faraday sont généralement utilisées pour des concentrations plutôt importantes. Cependant, elles sont extrêmement stables et sont ainsi principalement utilisées en ICP-MS à multicollecion pour la mesure de rapports isotopiques extrêmement précise, quitte à analyser des échantillons à des concentrations de plusieurs ppm (ou dizaine de ppb avec un nébuliseur doté d'un désolvateur permettant d'exalter le rendement de nébulisation, et donc la sensibilité).

ii) Les multiplicateurs d'électrons

Les multiplicateurs d'électrons (ou SEM : *Secondary Electrons Multipliers*) sont adaptés aux faibles signaux (de l'ordre de quelques coups par seconde à quelques dizaines de milliers de coups par seconde) et nécessitent une amplification importante. Il existe deux grands types de

multiplicateurs d'électrons : les multiplicateurs à dynode continue (aussi appelé channeltron ou CEM) et les multiplicateurs à dynodes discrètes. Une dynode est un type particulier d'anode destinée à émettre des électrons secondaires lorsqu'elle est frappée par des électrons incidents. L'avantage des channeltrons est qu'ils permettent de produire un courant relativement élevé (supérieur à 100 μA) mais ils présentent plusieurs inconvénients, en premier lieu une gamme dynamique qui n'est pas parfaitement linéaire et une dégradation du gain (qui exprime le rendement entre le signal envoyé au détecteur et celui qu'il perçoit) après avoir été exposés à l'atmosphère de façon répétée [65]. Les channeltrons ont également le désavantage d'avoir une gamme dynamique plus réduite que les SEM (de 0 à 200 000 coups par seconde pour les channeltrons). Enfin, ces détecteurs s'usent plus vite que les SEM et il est souvent nécessaire de les remplacer au bout d'une année d'utilisation.



Figure 16 : Schéma d'un multiplicateur d'électrons à dynodes.

Les multiplicateurs d'électrons permettent l'amplification de signaux électriques faibles (Figure 16), de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-9} A, afin de les rendre mesurables. Les détecteurs à dynodes discrètes sont formés d'une succession de dynodes séparées par des couches de résistances (Figure 17). Une tension électrique élevée est appliquée (de 1 000 à 3 000 V).

Un cation entrant en contact avec une cathode permet l'émission d'électrons secondaires arrachés à la surface de la dynode. Ces électrons sont ensuite accélérés et envoyés vers la dynode suivante pour en impacter la surface, engendrant l'émission d'un nombre d'électrons secondaires plus important. Ce processus est répété tout au long de la série de dynodes permettant la multiplication des électrons secondaires et donc la multiplication du signal détecté (Figure 16). Suite au contact avec une dynode, un électron primaire produit 2 à 3 électrons. Le signal est ainsi amplifié d'un facteur 10^8 environ grâce aux photomultiplicateurs. L'emploi du SEM par rapport aux cages de Faraday pour les faibles signaux est favorisé, car le rapport signal sur bruit est plus faible permettant ainsi une détection plus précise des faibles signaux.

Un mode analogique est présent dans tout appareil de type ICP-MS quadripolaire et à double focalisation. Ce système permet la détection de signaux importants et comporte un multiplicateur d'électrons à dynode discrète à deux étages. Certains appareils, comme l'Element XR de chez Thermo Fischer Scientific ont un système dit à triple-détection et composé d'un multiplicateur d'électron à deux étages et d'une cage de Faraday. Le premier étage du compteur d'ion est de type « pulse counting » utilise toutes les dynodes du multiplicateur d'électrons et est réservé aux les signaux inférieurs à 5×10^6 cps. Le second étage de type analogique, n'utilise que les premières dynodes et permet de détecter des signaux jusqu'à 1×10^8 cps. A noter qu'au-delà de 5×10^6 cps les dynodes situées au delà « des dynodes analogiques » ne sont plus mise sous tension afin de les préserver d'une usure excessive. Au-delà de 1×10^8 cps, les ions sont déviés vers une cage de Faraday afin de préserver l'intégrité du compteur d'ion. Ceci correspond à un seuil d'environ

1,6 V ce qui est un niveau de détection confortable pour une détection par une cage de Faraday dotée d'une résistance de $10^{12} \Omega$.

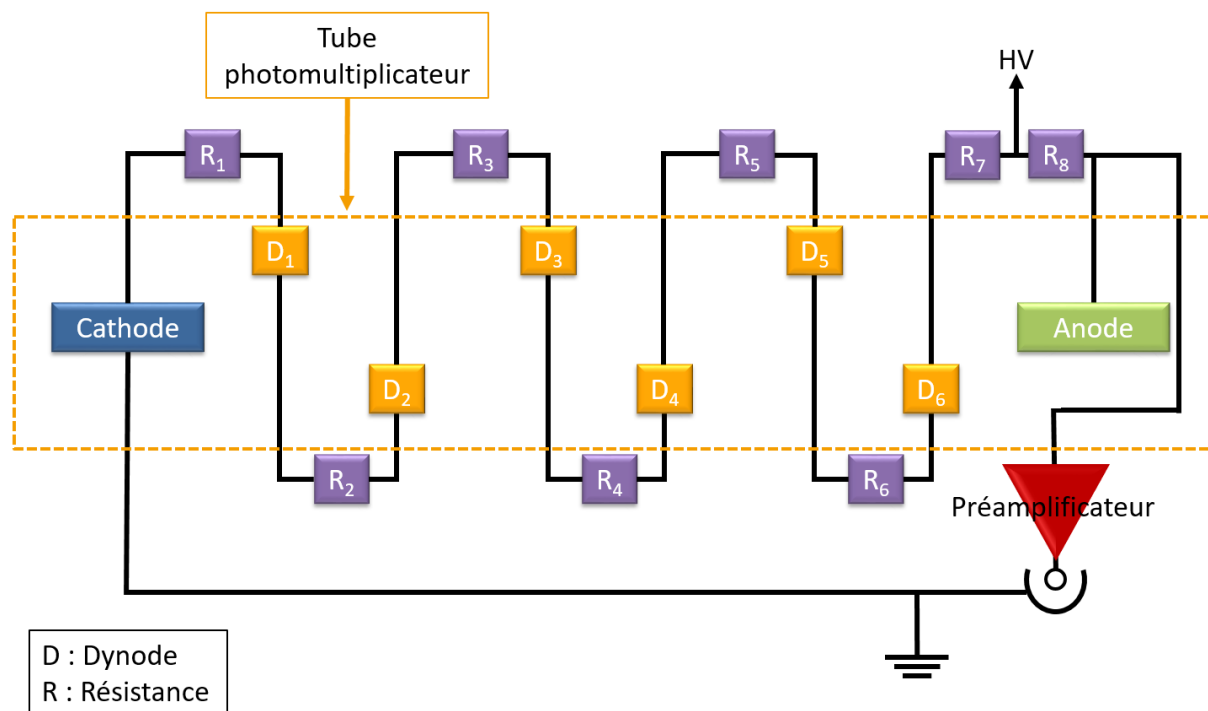


Figure 17 : Circuit électronique simplifié d'un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes.

2) Le système d'ablation laser

a) Le fractionnement élémentaire en couplage LA-ICP-MS

La composition de l'aérosol issu de l'ablation laser ou sa détection dans l'ICP-MS n'est pas toujours représentative de celle du matériau analysé. Sur le plan analytique, cela entraîne des biais significatifs des teneurs élémentaires. Ce phénomène est appelé fractionnement élémentaire et doit absolument être corrigé lors des analyses par LA-ICP-MS. Plus généralement, Russo *et al.* ont défini [66] le fractionnement élémentaire comme provenant de deux phénomènes : « une ablation non-stœchiométrique d'une seule impulsion laser et une modification des rapports élémentaires durant la formation d'un cratère par les impulsions laser répétées ». Mais ceci n'est qu'un aspect du problème. En effet, de manière générale, le fractionnement élémentaire est un phénomène complexe qui possède plusieurs sources. Une première cause de fractionnement élémentaire est en effet la différence de volatilité (enthalpie de vaporisation) des éléments chimiques [67]. Il apparaît également que la taille des particules émises suite à l'ablation joue également un rôle dans le fractionnement [68]. Or, leur dimension dépend largement du matériau analysé, des caractéristiques du laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, etc.) et des paramètres de l'ablation (fréquence de tir, fluence, taux de recouvrement, etc.) [69].

En ce qui concerne la première cause, l'irradiation par le laser engendre localement un échauffement intense du matériau, ce qui produit une évaporation favorable aux éléments dont les températures de volatilité sont inférieures à la température de la zone irradiée. Bien d'autres caractéristiques physico-chimiques des éléments entrent en jeu : énergie d'ionisation, points de fusion et d'ébullition, rayon atomique (ou ionique), la spéciation et la charge des ions [70–72]. Si ce fractionnement opère, alors la composition de l'aérosol s'écarte de celle de l'échantillon.

Quant à l'influence des dimensions de l'aérosol solide produit par l'ablation, plusieurs études ont montré que la présence de particules de taille importante, au moins de l'ordre de la centaine de nm, peut causer un fractionnement élémentaire important au sein du plasma. En effet, si le plasma ne parvient pas à atomiser et ioniser les particules dans leur totalité, alors les concentrations en certains éléments réfractaires que seront sous-estimées [73]. Ce phénomène est dû aux différences entre les températures d'ébullition et de vaporisation des éléments. Un exemple est donné dans la Figure 18 dans laquelle sont présentés deux éléments aux comportements différents : le thorium (enthalpie de vaporisation= 514 kJ/mol) et l'uranium enthalpie de vaporisation= 417 kJ/mol. Ainsi, plusieurs études montrent que la composition des particules dépend de leurs tailles [73], [74]. En effet, il a été observé [68] que les particules fines comportent des proportions plus élevées d'éléments volatils (Cu, Zn, Ag, Tl, Pb et B) par rapport au calcium que les plus volumineuses (diamètres supérieurs à 125 nm) qui sont préférentiellement composés d'éléments réfractaires. Ceci peut causer des biais si l'atomisation des particules les plus grosses n'est pas totale [73]. Houk *et al.* ont montré [75] que les particules de 100 nm de diamètre (oxyde d'yttrium en suspension) ne sont pas totalement ionisées dans la torche tandis que Kuhn *et al.* [73] ont montré que les particules inférieures à 90 nm, obtenues avec un laser ns à 266 nm, sont totalement vaporisées et ionisées dans le cas d'un verre NIST 610 (verre à teneurs élémentaires certifiées). Enfin, Guillong *et al.* [76] ont démontré que l'absence de particules de diamètre supérieur à 150 nm permet l'obtention de signaux transitoires plus stables, de rapports isotopiques plus reproductibles, ce qui induit une diminution du fractionnement élémentaire.

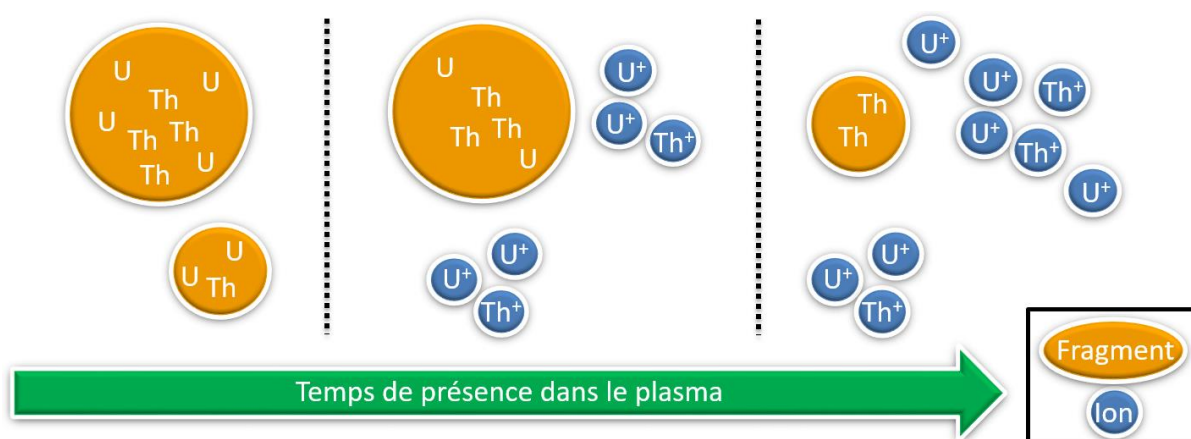


Figure 18 : Schéma représentatif de l'atomisation et l'ionisation des fragments d'ablation en fonction de leur taille et de leur temps de présence dans le plasma.

Ainsi, les éléments les moins volatils auront tendance à rester préférentiellement dans le cratère formé par le laser. Cela a été démontré par plusieurs auteurs. Eggins *et al.* ont observé [77] pour des verres NIST,

qu'avec une fluence² constante (laser ns de 193 nm), le principal paramètre qui influence le fractionnement par évaporation préférentielle est la géométrie du cratère : le fractionnement augmente significativement lorsque le rapport profondeur sur diamètre augmente. De même, Horn a observé [78] une proportionnalité entre la profondeur du cratère et le fractionnement (laser ns à 193 nm) des zircons et de la baddeleyite, due au fait que les éléments les plus volatiles sont extraits plus rapidement de la matrice que les éléments réfractaires du fait de l'accumulation de chaleur due au plasma au fond du cratère. Il faut noter également que le fractionnement élémentaire peut être accentué lorsque la quantité de matière introduite provenant de l'échantillon est supérieure aux limites de la robustesse du plasma [79–81]. 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 [79].

De manière générale, le phénomène de fractionnement élémentaire est influencé par la nature de l'échantillon, mais également par plusieurs paramètres instrumentaux et analytiques.

Cela est, par exemple, le cas de la longueur d'onde du laser. En effet, la longueur de pénétration du faisceau laser dans un matériau donné dépend de son absorptivité et de sa transmissivité à la longueur d'onde du faisceau laser [76]. La plupart des études publiées sur ce thème concluent que la diminution de la longueur d'onde du laser, de l'infra-rouge (1064 nm) à l'UV (266 et 213 nm) et même à l'UV lointain (193 nm) [70], permet d'obtenir des signaux plus stables et de réduire le fractionnement élémentaire grâce à la formation de particules plus petites [76]. Ceci est lié aux effets thermiques induits par les impulsions lasers : en effet plus la longueur d'onde est courte, moins le matériau est transparent vis-à-vis du rayonnement et moins les effets thermiques sont prononcés. Les effets de fractionnement par évaporation préférentielle sont généralement suivis à l'aide du couple U/Pb.

Les effets thermiques jouent également un rôle important dans la formation des particules. En effet, en ablation laser, deux phénomènes conduisent à la formation de particules : la recondensation de phase après évaporation de la matière et la pulvérisation hydrodynamique [82]. Le premier conduit à la formation de particules primaires (> 100 nm), la seconde à l'éjection de matière fondue sous forme de particules dense, et sphérique > 100 nm qui sont difficiles à atomiser totalement dans un plasma ICP. Or la encore, la diminution de la longueur d'onde conduit à la formation de particules plus petites, plus facilement atomisées dans un plasma ICP [75].

Enfin, la durée d'impulsion du laser joue aussi un rôle important dans le fractionnement élémentaire. Pour une durée d'impulsion du laser de l'ordre de la ns, des effets thermiques se produisent, tel que décrit précédemment. La durée de l'interaction laser/matière est suffisamment élevée pour que le matériau analysé subisse localement des phénomènes de fusion et vaporisation, ce qui peut favoriser l'évaporation des éléments les plus volatils. L'influence de la durée d'impulsion du laser a été étudiée dans de nombreuses publications [82], [94–96]. Toutefois, plusieurs études ont montré que le fractionnement

² La fluence est définie comme la densité d'énergie surfacique par unité de surface de l'échantillon

élémentaire est beaucoup plus faible dans le cas des lasers ps et surtout fs [83], [84], [86]. La faible durée d'impulsion permet de s'affranchir des effets thermiques prépondérants avec un laser ns.

Ainsi, l'utilisation de laser à durée d'impulsion fs permet de s'affranchir des effets thermiques, ce qui réduit la formation des plus grosses particules (> 100 nm) qui contribuent largement au fractionnement élémentaire.

Par ailleurs, pour des conditions d'ablation similaires et un même dispositif d'ablation laser, le phénomène de fractionnement élémentaire dépend largement du matériau analysé. En conséquence, les dosages élémentaires dans des solides par LA-ICP-MS nécessitent que l'étalonnage soit réalisé à partir de matériaux étalons pour lesquels le fractionnement engendré lors de l'ablation est aussi proche que possible de celui engendré lors de l'ablation des échantillons. Idéalement, il s'agit de matériaux étalons de même matrice que les échantillons ou de matrices produisant un fractionnement proche de celui des échantillons dans les conditions de l'analyse (type de laser et paramètres d'ablation).

b) Paramètres de fonctionnement du laser

Les paramètres du laser à prendre en compte sont les suivants :

- En premier lieu la durée d'impulsion du laser, qui influence les phénomènes d'interactions laser-matière. Ce point est évoqué dans le paragraphe consacré au fractionnement élémentaire. La plupart des lasers analytiques sont des lasers nanoseconde. Comme vu précédemment les lasers femtosecondes donnent de meilleurs résultats en termes de fractionnement élémentaire, sensibilité et stabilité grâce à la formation de particules plus petites, mais leur coût est souvent rédhibitoire pour les laboratoires de recherche (2 à 4 fois plus chers qu'un laser nanoseconde).
- Vient ensuite la longueur d'onde du laser. Plusieurs longueurs d'onde ont été testées depuis les premiers développements du couplage LA-ICP-MS pour la quantification élémentaire. Les longueurs d'ondes les plus couramment utilisées de nos jours sont soit celles issues d'un cristal Nd : YAG, dont la longueur d'onde fondamentale de 1064 nm en régime nanoseconde est modifiée par des convertisseurs de fréquence afin d'atteindre les harmoniques à 266 et 213 nm (multiples de la fréquence initiale). Des longueurs d'onde plus faibles peuvent également être utilisées avec des lasers nanosecondes à excimères (ArF étant souvent utilisé, $\lambda = 193$ nm). Selon la longueur d'onde, les interactions laser - matière sont différentes. Russo *et al.* [87] ont montré que des longueurs d'onde plus courtes permettent d'obtenir des rendements d'ablation plus reproductibles. Pour les matériaux transparents, les ablations effectuées avec une longueur d'onde de 266 nm génèrent des signaux plus intenses, car les cratères d'ablation sont plus profonds que pour les longueurs d'onde 213 nm ou 157 nm. En régime impulsionnel femtoseconde, une amélioration des performances analytiques a été observée avec des longueurs d'onde UV (206 et 257 nm) par rapport aux longueurs d'onde infrarouge (800 et 1030 nm), bien que beaucoup moins significative qu'en régime nanoseconde).
- La fluence, souvent exprimée en J/cm^2 , doit être supérieure à un seuil donné pour que l'ablation soit effective. Ce seuil dépend de la nature du matériau analysé. Jackson & Günther [88] ont mis en évidence un fractionnement élémentaire significatif lors de l'emploi de faibles fluences sur des verres. Ce qui n'est pas vrai pour des métaux ou la fluence doit être atténuée.

- La fréquence de tirs, un autre paramètre modulable, représente la cadence des tirs du laser (nombre de tirs par seconde) qui s'exprime en Hz. Horn *et al.* ont montré [78] que l'augmentation de la fréquence des tirs laser a une incidence sur la profondeur du cratère d'ablation. Certains éléments étant plus difficilement extractibles du cratère, un fractionnement élémentaire plus important est observé lorsque le rapport profondeur sur diamètre augmente. Cependant, il importe que la fréquence de tir soit assez élevée pour que l'arrivée des particules dans le plasma soit suffisamment régulière pour produire un signal relativement stable pendant la durée de l'analyse. On peut noter que la durée du signal produit par l'arrivée d'une unique particule dans le plasma est typiquement de quelques centaines de μs [89], [90].
- La taille de faisceau. Un accroissement de la taille de faisceau au plan focal permet d'augmenter la quantité de matière ablatée, mais également de « moyenniser » des signaux sur une plus grande surface et ainsi de minimiser l'impact des hétérogénéités présentes à la surface de l'échantillon. L'utilisation de tailles de faisceau faibles induit généralement une plus grande variation dans l'intensité du signal détecté ainsi que, dans les cas particuliers des ablations en mode point et des profils en profondeur, une augmentation du fractionnement élémentaire engendré par un rapport profondeur/largeur de cratère trop élevé [91]. Cependant, la tendance actuelle est de diminuer la taille du faisceau afin d'atteindre de haute résolution spatiale en imagerie LA-ICP-MS. Ainsi des faisceaux de l'ordre de 10, 1 voire 0,6 μm sont classiquement utilisés en imagerie LA-ICP-MS [92]
- Le schéma d'ablation est également à prendre en compte. Divers schémas d'ablation peuvent être appliqués : point, balayage d'une ligne continue ou non, balayage selon des formes géométriques données et avec des taux de recouvrement variables, etc. Utiliser un balayage permet de réduire les variations de l'intensité des signaux en fonction du temps par rapport aux ablations en mode point [93]. Une grandeur importante associée au schéma d'ablation est la vitesse de déplacement de la platine qui, associée à la taille de spot laser et à la fréquence de tir, définit le taux de recouvrement des ablations, c'est-à-dire la fraction de la surface ablatée par un tir laser qui est à nouveau ablatée par le tir suivant.
- Le gaz vecteur joue également un rôle capital dans la qualité de l'analyse. Les gaz couramment utilisés sont l'hélium ou l'argon [70]. En raison d'une meilleure conductivité thermique que l'argon, l'hélium est souvent préféré à l'argon, car son utilisation permet de minimiser les effets thermiques au cours de l'ablation et ainsi d'obtenir des signaux plus stables, un fond plus bas et des particules plus fines.
- La géométrie des chambres d'ablation. Garcia *et al.* [94] ont étudié trois chambres d'ablation différentes et l'impact de leur géométrie sur le rendement du transport des particules sur un échantillon de lait. Les mêmes conditions d'ablation ont été employées pour l'étude des trois chambres. Les chambres d'ablation étudiées sont de géométries différentes : la chambre A est cylindrique et possède un volume de 15 cm^3 , la chambre B est en forme de fuseau et de même volume et la chambre C, dont le volume est d'à peine 0,6 cm^3 , comporte un tube échantillonneur (*sampling tube*) en verre qui est en contact avec la surface de l'échantillon. Les auteurs ont montré que le rendement de transport des particules avec de l'hélium est indépendant de la chambre d'ablation lorsque les ablations sont réalisées avec un laser fs. Enfin, avec ce couplage, la perte d'aérosol lors du transport de la chambre d'ablation vers le plasma est négligeable. Toutefois, l'emploi d'une chambre de volume plus faible permet logiquement de réduire les temps de rinçage.

Des développements récents permettent l'obtention de temps de rinçage de l'ordre de la milliseconde grâce à des chambres d'ablation dites à « double volume » [95].

c) Utilisation de plasmas sec et humide lors de l'ablation laser

Comme dans le cas d'un l'aérosol liquide produit par nébulisation de l'échantillon pour une analyse conventionnelle par ICP-MS, les particules issues de l'ablation sont transférées dans la torche plasma en passant par l'injecteur. Les particules sont ensuite atomisées puis les éléments sont ionisés par le plasma.

Le couplage d'un dispositif d'ablation laser avec un ICP-MS peut être effectué soit directement, soit avec un dispositif qui permet l'ajout d'un flux liquide de gouttelettes au flux formé par les particules avant l'arrivée dans le plasma. Dans le premier cas, il s'agit d'un plasma dit « sec » puisqu'aucun liquide n'est ajouté [19]. Dans le deuxième cas, le plasma est dit « humide » [89], [96] ou « semi-humide » lorsque l'aérosol provenant du laser est mélangé à un aérosol liquide très fin, assimilable à de la vapeur, produit par un système de désolvatation.

L'injection simultanée des fragments solides issus de l'ablation et des gouttelettes de solution est effectuée via une chambre de mélange. Les deux aérosols sont ainsi envoyés simultanément dans le plasma.

Plusieurs études ont mis en évidence l'avantage de travailler avec un plasma humide qui se révèle plus stable [89], [90], [97] grâce à la diminution des variations relatives de « l'effet de charge » défini comme la quantité de fragments produits par l'ablation laser et de gouttelettes issues de la nébulisation qui est introduite dans le plasma.

En effet, dans le cas d'un plasma sec, l'arrivée des particules dans le plasma entraîne une variation brutale de la concentration totale en éléments chimiques. Ceci peut engendrer un effet dépresseur (perte de sensibilité) important, car la capacité d'ionisation du plasma diminue de façon significative lorsque la charge élémentaire du plasma dépasse un certain seuil [98], [99]. Cet effet est amoindri dans le cas d'un plasma humide par l'injection en continu dans le plasma d'un aérosol liquide (eau acidifiée) permettant d'obtenir un flux stable d'éléments à ioniser, ce qui réduit la variation de la concentration en éléments ionisables.

D'autres travaux ont étudiés la stabilité et la robustesse du plasma en fonction de la nature de l'aérosol utilisé (sec, humide ou semi-humide) [89], [90], [98], [100] mais les auteurs n'utilisant pas les mêmes paramètres de fonctionnement de leurs plasmas, la comparaison reste difficile [98]. Toutefois, il apparaît que l'ajout d'un aérosol aqueux dans le plasma permet d'augmenter la résistance de ce dernier contre les effets de charge, mais également d'augmenter l'efficacité d'ionisation du plasma [90], [97]. En effet, une partie de l'énergie du plasma est utilisée pour la vaporisation ainsi que pour l'atomisation et l'ionisation de l'eau. Les ions H^+ formés augmentent la densité électronique, ce qui accroît l'efficacité d'ionisation et par conséquent la sensibilité [100–102]. L'hydrogène permet également d'accroître le transfert d'énergie entre le plasma et l'aérosol. Certains auteurs [103], [104] préconisent notamment d'introduire de l'hydrogène gazeux dans le plasma à la place de l'eau. De plus, les molécules d'eau et les ions H^+ sont de bons conducteurs thermiques. Ils augmentent la conductivité thermique locale et par conséquent l'efficacité du transfert de chaleur. Ceci permet d'homogénéiser la température du plasma et d'améliorer la dissociation des fragments et l'ionisation des atomes [100], [105]. Le rôle de l'aérosol liquide est donc double puisqu'il permet à la fois d'augmenter et de stabiliser le rendement d'ionisation [98], [100], [101], [105], [106].

En plus des aérosols liquides, il est possible d'injecter des gaz additionnels dans le plasma dans le but d'obtenir de meilleures performances analytiques. Par exemple, Beauchemin et Craig [107] ont démontré, lors d'analyses effectuées par ICP-MS, que l'ajout de 5 % de diazote à l'argon du plasma permet d'augmenter la justesse et la reproductibilité des mesures des rapports isotopiques $^{57}\text{Fe}^+ / ^{56}\text{Fe}^+$ et $^{76}\text{Se}^+ / ^{78}\text{Se}^+$.

Si de nombreux auteurs mettent en œuvre un plasma humide ou semi-humide, l'utilisation d'un plasma sec présente tout de même quelques avantages. Tout d'abord, le couplage est plus simple à mettre en œuvre, car il ne nécessite pas de module supplémentaire à l'ablation laser et à l'ICP-MS. De plus, les interférences polyatomiques produites par les atomes constitutifs du liquide injecté (oxygène, hydrogène, azote) sont évitées, ce qui est très favorable aux analyses de traces. De plus, l'ajout d'un réactif (ici de l'eau acidifiée avec de l'acide nitrique) augmente les risques de contamination [97] en plus des risques de création d'interférences polyatomiques (oxydes et hydroxydes notamment) [74], [89], [90], [97]. Lorsqu'un aérosol liquide est mélangé avec l'aérosol solide issu de l'ablation laser, les interférences dues aux oxydes, hydrures et hydroxydes sont plus nombreuses et intenses. Toutefois, les signaux dus à ces interférences peuvent être diminués par l'utilisation d'un système de désolvatation (plasma semi-humide). L'ajout de tels dispositifs réduit typiquement la formation d'oxydes et d'hydroxydes d'un facteur 10.

d) Etalonnage interne

En plus du fractionnement élémentaire, les rendements des mesures élémentaires (définis pour un élément donné comme le rapport entre le nombre d'ions détectés et le nombre d'atomes ablatés) par LA-ICP-MS ne sont pas constants et sont susceptibles de varier dans le temps, d'une mesure à l'autre, et même au sein d'une même mesure. Il est possible de corriger ce phénomène par l'utilisation d'un ou plusieurs étalons internes qui sont présents en quantités connues dans les échantillons et les étalons. Effectuer une normalisation interne par ce ou ces étalons permet de corriger efficacement ces fluctuations des rendements de mesure. Par contre, l'utilisation d'un étalon interne ne permet pas de corriger le fractionnement élémentaire.

L'utilisation d'un étalon interne est quasi systématique pour les méthodes d'analyse décrites dans la littérature. Les éléments utilisés comme étalons sont très variés (Tableau 2). Le choix de l'étalon interne est essentiel et sa teneur dans l'échantillon doit être connue avec une exactitude en accord avec les performances attendues de la quantification. Il existe deux possibilités pour le choix de l'élément qui servira d'étalon interne :

- L'étalon interne est préexistant dans l'échantillon. Il peut s'agir par exemple de l'un des isotopes d'un élément majeur constitutif du matériau dont la concentration est bien connue. Par exemple, dans l'article de Günther *et al.* [23], les teneurs en Si et Ca (éléments majeurs) d'échantillons géologiques ont été déterminés par XRF en amont des analyses LA-ICP-MS (laser ns à 193 nm). Ces deux éléments sont utilisés en tant qu'étalons internes pour le dosage de plusieurs autres éléments chimiques.
- L'étalon interne est ajouté en quantité connue à une masse connue de l'échantillon. Il doit être homogénéisé afin que sa concentration soit la plus constante possible dans tout l'échantillon. De plus, cet élément doit être idéalement absent de l'échantillon initial, ou, à défaut, sa teneur doit

être connue ou être négligeable par rapport à la concentration ajoutée. Le choix de l'étalon interne est donc particulièrement délicat lors de l'analyse d'un échantillon totalement inconnu.

L'étalon interne doit corriger au mieux les fluctuations des rendements de mesure élémentaires liées à l'instrumentation. Or, ces fluctuations peuvent affecter de manière différente les éléments légers et les éléments lourds. Dans ces conditions et si l'analyste s'intéresse à une gamme très large d'éléments, il est préférable d'utiliser un étalon interne situé en milieu de gamme de masse pour corriger au mieux les signaux de tous les éléments. Une solution performante, mais difficile à mettre en œuvre, est d'utiliser plusieurs étalons internes répartis sur l'ensemble de la gamme des masses analysées (Tableau 2). La concentration de l'élément ou du nucléide choisi comme étalon interne doit être représentative des concentrations du plus grand nombre possible d'éléments à analyser. Enfin, la concentration en étalon interne doit être connue aussi bien dans les échantillons que dans les matériaux étalons.

L'ajout d'un étalon interne peut se révéler impossible lorsque l'échantillon analysé est déjà sous forme analysable et ne doit pas être détérioré comme dans le cas de l'analyse de poteries [2], de pièces d'or anciennes [108] ou d'autres objets précieux. Bien évidemment, il n'est pas nécessaire d'utiliser un étalon interne lorsque l'analyse a pour seul objectif de mesurer un rapport isotopique. Par exemple, dans le cas de la mesure du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ avec un laser ns à 266 nm dans des pièces d'or [108], aucun étalon interne n'a été utilisé. De même, pour l'analyse des poteries anciennes réalisées par Siqin *et al.* [2], également en utilisant un laser ns à 266 nm, aucun étalonnage interne n'a été mis en œuvre. Seul un étalonnage externe avec matériaux dont les teneurs élémentaires en éléments à doser sont certifiées a été mis en œuvre. L'objectif de ce travail était de déterminer les teneurs en éléments majoritaires (de l'ordre du pourcent) et de quelques éléments à l'état de traces (de la ppm à la centaine de ppm pour des oxydes de phosphore, titane et antimoine). La problématique de la fluctuation du signal détecté par l'ICP-MS et sa décroissance au cours du temps n'a pas été abordée dans la publication. Toutefois, une erreur systématique de l'ordre de 20 % de la mesure a été observée pour les concentrations en éléments à l'état de traces.

Pour mesurer les teneurs élémentaires dans l'échantillon, il est nécessaire de recourir à une calibration (ou étalonnage externe).

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

Tableau 2 : Exemples d'étalons internes utilisés dans certaines publications.

Auteur	Type de matériau analysé	Méthode de préparation de l'échantillon	Éléments dosés	Étalon interne
Fedorowich <i>et al.</i> [109]	Poudre de roches entières	Fusion alcaline	Na, Mg, Si, P, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, S, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th et U	Al
Moenke-Blankenburg <i>et al.</i> [110]	Sol	Analyse directe de l'échantillon (après retrait de la matière organique)	Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Mn	Y, Be, Pd, Sc, In
Longerich <i>et al.</i> [111]	Matériaux de référence			Ca
Kanicky & Mermet [21]	Echantillons de roches	Fusion alcaline	Si, Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Na, Sr, Ba et Cu	Sc, Y
Baker <i>et al.</i> [22]	Sols et sédiments (certifiés)	Pastillage	Ni, Cu, Zn, Sr, V et Cr	Co, Ag, Y, Rb, W, Ba, Pb
Günther <i>et al.</i> [23]	Echantillons géologiques	Fusion alcaline	Li, Na, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Bi, Th et U	Ca, Si
Klemm & Bombach [112]	Poudres (roches, sédiments, sols)	Mélange avec une colle	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Pt, Pd, Ir, Ru	Rh
González <i>et al.</i> [113]	Echantillons de roches	Fusion alcaline (supposé)	Pb, Th et U	Si, Ca
Davis <i>et al.</i> [114]	Matériaux de référence (Standard Reference Material 981 et 982)	Procédé sol-gel	Pb	Tl et U
Petrelli <i>et al.</i> [25]	Echantillons de roches	Fusion alcaline	Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th et U	Si
Nehring <i>et al.</i> [1]	Echantillons de roches	Fusion alcaline	Rb, Sr, Cs, Ba, Ti, Zr, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Nb, Ta, Sc, V, Cr, Ni, Pb, Th et U	Ca, In, Re
Fitzpatrick <i>et al.</i> [115]	Matériaux de référence	Procédé sol-gel	Fe, Cu, Zn, Co, Pb et Ni	S et Se
Fernández <i>et al.</i> [26]	Sols et sédiments (certifiés)	Pastillage	Cu, Zn, Sn, Pb	Non nécessaire (étude de rapports isotopiques)
Arroyo <i>et al.</i> [10]	Sols et sédiments	Pastillage	Be, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb, Tl et Pb	Ca, Si, Y, Ge
Lach <i>et al.</i> [33]	Oxydes d'uranium	Analyse directe de l'échantillon	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Pb et U
Ohata <i>et al.</i> [116]	Matériaux de référence	Perles de verres déjà prêtes	Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Tl, Pb, Bi, Th et U	Si, Ca
Bauer & Limbeck [50]	Echantillons environnementaux	Pastillage	Ni, Cu, Zn, Ag, Cd	AgO
Neves <i>et al.</i> [31]	Sols	Pastillage	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm	Au
Wu <i>et al.</i> [117]	Granitoïdes	Pastillage et fusion alcaline	Sc, V, Co, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th et U	Al
Jantzi <i>et al.</i> [118]	Sédiments	Pastillage	Li, Na, Mg, P, K, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Mo, Sn, Ba, Lu, Tl, Pb, Th et U	Sc, In
Jovanovic <i>et al.</i> [35]	Concentrés miniers d'uranium	Pastillage	Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, W, Tl, Pb, Bi et Th	U
Barats <i>et al.</i> [119]	Coquille Saint-Jacques (bio-carbonate)	Analyse directe - étalonnage par synthèse copréciptation de carbonate dopés et pastillage	Ti, Cr, Mn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Sn, Ba, Hg, Pb	Ca

e) Les méthodes d'étalonnage

Les signaux détectés en LA-ICP-MS sont proportionnels aux nombres d'ions qui atteignent le détecteur qui sont eux-mêmes proportionnels aux nombres d'atomes introduits dans le plasma. Toutefois, ces taux diffèrent d'un élément à l'autre et dépendent également d'autres facteurs comme la matrice et les réglages de l'instrument.

La quantification élémentaire par ICP-MS peut être réalisée par dilution isotopique, par étalonnage externe ou par étalonnage par ajout dosés. Ces méthodes seront décrites dans le paragraphe suivant.

i) Gamme d'étalonnage et matériaux de référence

Afin de déterminer les teneurs des éléments à analyser dans l'échantillon, un étalonnage peut être réalisé grâce à des matériaux étalons dont les compositions élémentaires sont connues. Idéalement, les matériaux étalons utilisés sont des « matériaux de référence », dont les teneurs élémentaires ont été certifiées. A défaut, certaines teneurs élémentaires ont été déterminées au laboratoire avec d'autres techniques, par exemple dissolution puis mesures ICP-MS par voie liquide ou bien sont des valeurs de consensus issues de mesures concordantes réalisées par un grand nombre de laboratoires. Par exemple, dans le cas des verres NIST, les concentrations de certains éléments ont été certifiées par le fabricant (NIST) tandis que d'autres teneurs sont des valeurs de consensus issues des très nombreuses mesures réalisées par les laboratoires (valeurs placées dans la base GEOREM).

L'analyse des étalons permet de tracer une droite d'étalonnage pour chaque élément afin de relier les intensités des signaux normalisés à ceux de l'étalon interne aux teneurs des éléments d'intérêt également normalisées à celles de l'étalon interne dans les étalons. Les concentrations élémentaires des échantillons sont alors déterminées à partir des intensités des signaux et de la pente de la droite d'étalonnage (Figure 19). Idéalement, les étalons sont de même matrice que les échantillons analysés, mais il peut se révéler difficile de disposer d'un nombre suffisant de matériaux de référence de même matrice. Il est également fréquent qu'il n'existe aucun matériau de référence de même matrice que les échantillons à analyser. C'est pour cela que certains laboratoires fabriquent des étalons « maisons » en mélangeant de manière homogène des solutions dont les teneurs élémentaires sont certifiées avec une fraction du matériau à analyser [26] ou bien en injectant une solution étalon simultanément à l'aérosol d'échantillon produit par le laser [120]. Une autre difficulté est d'avoir une gamme d'étalonnage assez large pour que les teneurs élémentaires dans les échantillons analysés ne soient pas inférieures ou supérieures aux valeurs limites de la gamme.

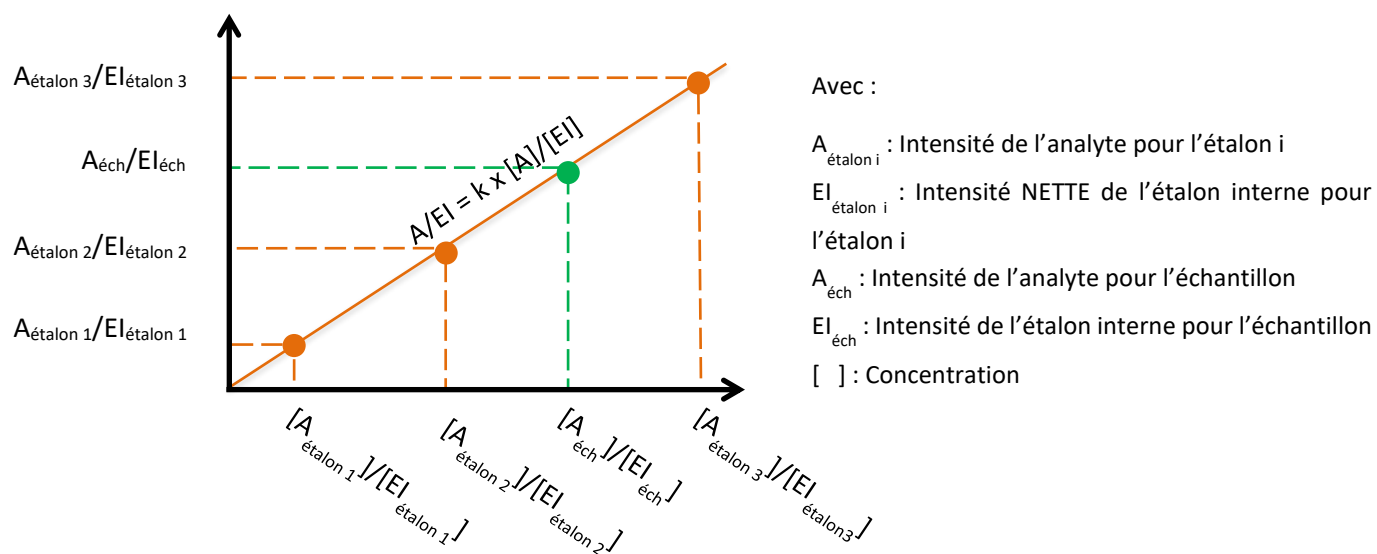


Figure 19 : Courbe d'étalonnage avec normalisation par un étalon interne.

ii) Méthode des ajouts dosés

Cette méthode nécessite un travail de préparation important, mais présente l'avantage de s'affranchir des effets de matrice de l'échantillon. En effet, des quantités connues et variées des éléments à doser sont ajoutées à plusieurs aliquotes de l'échantillon. Les éléments ajoutés aux aliquotes de l'échantillon doivent être parfaitement homogénéisés. Suite à l'analyse de ces échantillons « dopés », il est possible de tracer une droite représentant l'intensité du signal détecté en fonction de la teneur de l'élément ajouté dans l'échantillon. La teneur initiale d'un élément donné dans l'échantillon est alors l'intersection de la droite exprimant l'intensité du signal mesuré en fonction de la concentration ajoutée pour cet élément avec l'axe des abscisses (Equation 3).

$$C = \left| \frac{-b}{a} \right| \quad (3)$$

Où C est la concentration élémentaire initiale dans l'échantillon, b l'ordonnée à l'origine et a le coefficient directeur de la droite.

Kuczelinis *et al.* [121] ont appliqué la méthode des ajouts dosés aux analyses quantitatives de couches minces de matériaux par LA-ICP-MS avec un laser de longueur d'onde 193 nm. Cette méthode repose sur l'utilisation d'un appareil permettant la formation de fines gouttelettes calibrées (volume de l'ordre du picolitre) dont les teneurs élémentaires sont connues. Ces gouttelettes, déposées sur l'échantillon, seront séchées avant analyse. Il est ainsi possible de doper localement l'échantillon en analytes. Les gouttelettes déposées contiennent des teneurs variables en éléments à doser ce qui permet de réaliser *in situ* un étalonnage complet. De plus, la masse d'échantillon ablaté est déterminée à partir de la connaissance de la densité du matériau et du volume ablaté. Les résultats sont décrits comme comparables à ceux obtenus avec une méthode d'étalonnage externe.

iii) Dilution isotopique

La dilution isotopique est une méthode d'étalonnage très utilisée pour la spéciation élémentaire en ICP-MS [122], [123]. Elle permet la quantification d'un élément qui possède plusieurs isotopes. Le principe est d'ajouter à l'échantillon une masse connue de cet élément dont la composition isotopique diffère de celle du même élément présent dans l'échantillon. Idéalement, un des isotopes ajoutés n'est pas présent dans l'échantillon. Grâce à un calcul adéquat, il est possible de remonter aux abondances des différents isotopes initialement présents dans l'échantillon et de quantifier l'élément d'intérêt dans l'échantillon.

Cette méthode permet de s'affranchir du fractionnement élémentaire ainsi que des effets de matrice puisque la mesure concerne les isotopes d'un même élément chimique [26], [122], [124].

Cependant, cette méthode est difficilement envisageable dans le cadre d'analyses multi-élémentaires avec un grand nombre d'éléments. Elle nécessiterait la disponibilité et l'ajout d'un isotope adéquat pour chaque élément à doser. De plus, l'augmentation du nombre de réactifs ajoutés à l'échantillon accroît le risque de contamination croisée. Une approche de dilution isotopique directement dans la cellule d'ablation a été développée par Fernández *et al.* [125] au moyen d'un laser femtoseconde à haute cadence de tir muni d'un scanner galvanométrique : l'ablation alternée et rapide (quelques ms par cycle) d'une pastille contenant des traceurs isotopiques et de l'échantillon tous deux placés côte à côte dans la cellule d'ablation, permet le mélange isotopique des aérosols provenant des échantillons directement dans la cellule. Cependant, cette approche repose sur l'utilisation d'un laser femtoseconde sophistiqué qui n'est pas disponible commercialement.

III) La préparation des échantillons

La mise en forme avant analyse par LA-ICP-MS des matériaux se présentant sous forme de poudres (concentrés miniers d'uranium, résines, etc.) est indispensable. Tout d'abord, la très faible fraction du matériau échantillonné par l'ablation laser (typiquement de l'ordre du ng au µg de matière) doit être représentative du matériau d'origine prélevé, ce qui implique que le prélèvement soumis à l'analyse soit suffisamment homogène. De plus, la méthode de préparation doit produire un sous-échantillon non-pulvérulent afin d'éviter ou limiter la contamination par émission de poussières. Enfin, la méthode retenue doit idéalement permettre l'ajout d'un étalon interne afin de corriger des variations de sensibilité de l'ensemble instrumental, surtout si aucun étalon interne constitutif de la matrice en concentration connue à la fois dans les étalons et les échantillons ne peut être trouvé dans l'état.

Différentes méthodes ont été envisagées et décrites dans la littérature. Une synthèse de ces différentes méthodes est proposée dans ce chapitre.

1) La préparation de perles de verre par fusion alcaline

La fusion alcaline est avant tout une technique très performante pour dissoudre des solides, notamment les plus réfractaires (zircons, silice, etc.), à l'aide de fondants (principalement des borates de lithium). Les fondants permettent la fusion de l'échantillon à des températures plus faibles que leur température

d'ébullition. Le matériau en fusion est le plus souvent versé dans un liquide, généralement un acide concentré (acide nitrique à 10 %), qui sera ensuite purifié par des méthodes chimiques pour éliminer la matrice et les sels provenant des fondants puis concentrer le ou les éléments à doser. Le liquide en fusion peut également être versé dans un creuset constitué de matériaux résistants aux hautes températures (platine, rhodium, etc.) puis refroidi. Des « perles de verre » sont ainsi formées. La Figure 20 présente diverses perles de verre fabriquées au CIME à partir de différentes poudres de matériaux de référence.

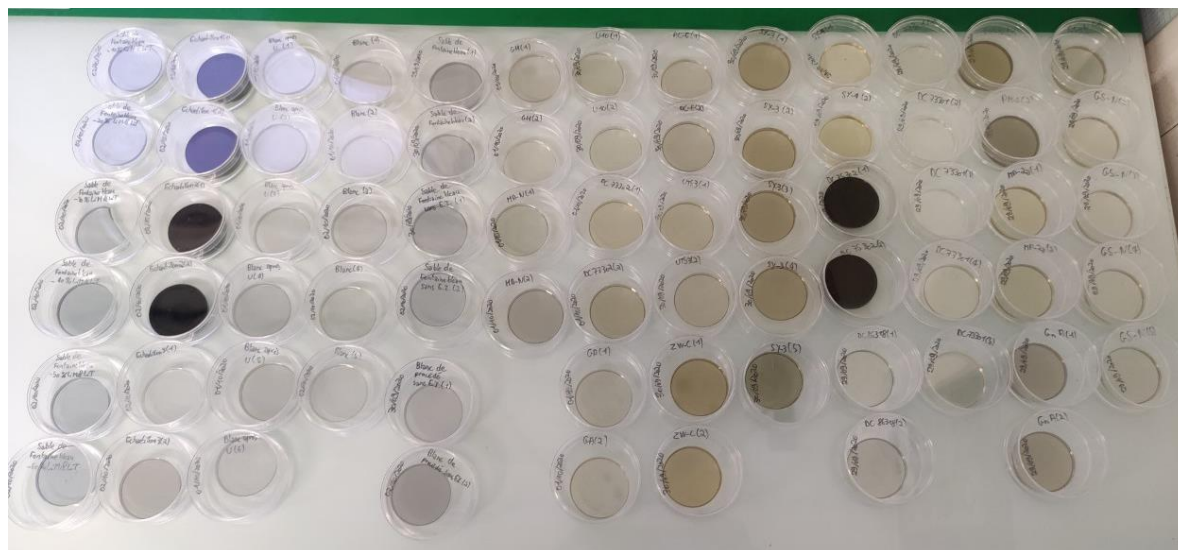


Figure 20 : Diverses perles de verre réalisés à Orano à Bessines-sur-Gartempe formées à partir de différents matériaux (granite, minéral de terres rares, sable de Fontainebleau, etc.).

L'analyse de perles de fusion alcaline par LA-ICP-MS présente de multiples avantages :

- Les perles de verre ainsi formées ont une matrice proche de celle des verres NIST. Or, les teneurs en nombreuses impuretés élémentaires des verres NIST de la série 610 à 616 sont certifiées ou font l'objet de valeurs de consensus. De plus, ces concentrations diffèrent d'un ou deux ordres de grandeur d'un matériau de référence à l'autre. Ces derniers sont ainsi des matériaux adéquats pour la réalisation d'étalonnage multi-élémentaires en LA-ICP-MS ;
- La différenciation minéralogique et les effets de grains sont éliminés lors de la fusion, ce qui permet d'obtenir des échantillons parfaitement homogènes, même à l'échelle micrométrique ;
- Cette technique offre la possibilité d'ajouter un ou plusieurs étalons internes dans une même perle ;
- La perle est stable dans le temps, car elle n'est pas sujette aux instabilités chimiques pouvant affecter les solutions et est très résistante mécaniquement (pas de réémission de particules par effritement du matériau) ;
- La surface des perles est relativement plane (bien que légèrement bombée sur les bords en raison de l'effet de ménisque), ce qui facilite la focalisation du faisceau laser ;
- Aucun effluent chimique n'est généré.

Toutefois, l'emploi de cette méthode présente quelques inconvénients :

- L'analyse des éléments constituant du fondant (généralement Li et B) n'est pas possible ;

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

- L'étape de fusion (température de l'ordre de 1000-1200 °C) conduit à la perte totale ou partielle d'éléments chimiques dont les températures de vaporisation sont inférieures à la température de fusion du mélange fondant, tels que l'arsenic, le sélénium, le zinc et certains métaux alcalins (Figure 21) [1], [10], [20], [27]. Pour ces éléments, il est possible de corriger cette perte de matière par la détermination d'un taux de perte par élément en passant par la préparation d'un matériau « blanc » dopé en ces éléments et en suivant la même méthode de préparation. Une autre possibilité est d'effectuer un étalonnage par des matériaux réalisés suivant le même processus et qui devraient donc subir les mêmes pertes de matière ;
- Les concentrations élémentaires dans l'échantillon sont diluées d'environ un facteur 10. En effet, les proportions échantillon : fondant pour les minéraux sont fréquemment de 1 : 9 ;
- Lors de la préparation, il existe une possibilité de contamination par les réactifs (présence d'impuretés à l'état de traces dans les fondants) ou bien lors de l'éventuelle étape de broyage. Toutefois, ceci peut être corrigé par l'analyse d'un blanc de fusion de grande pureté.
- Enfin, et ceci peut être rédhitoires pour certains laboratoires d'analyse de traces, les teneurs des échantillons ablatés en Li et B sont considérables (plusieurs pourcents), ce qui peut conduire à une contamination quasiment irrémédiable de l'ICP-MS envers ces éléments réputés pour avoir de sérieux effets mémoire. L'analyse d'un grand nombre de ces échantillons est donc de nature à compromettre les analyses ultérieures de traces de lithium et de bore dans d'autres échantillons. Par conséquent, cette approche ne peut être mise en œuvre que sur des appareils dédiés à ce type d'activité.

Groupe →

Période ↓

1	IA	1	H	-252,8	IIA	2	He	-268,9	VIIIA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
2	3	Li	1342	4	Be	2471	5	B	4000	III B	6	C	3825	7	N	-195,8	8	O	-183	9	F	-188,1	10	Ne	-246,1	VIIIB	11	Al	2519	12	Si	3265	13	P	280,5	14	S	444,6	15	Cl	-34	16	Ar	-185,8	VII B	17	Kr	-153,3	18	Xe	-108,1	19	Rn	-61,7	20	Og		21	Sc	2836	22	Ti	3284	23	V	3407	24	Cr	2671	25	Mn	2061	26	Fe	2861	27	Co	2927	28	Ni	2913	29	Cu	2562	30	Zn	907	31	Ga	2204	32	Ge	2833	33	As	616	34	Se	685	35	Br	58,8	36	Kr		37	Rb	688	38	Sr	1382	39	Y	3345	40	Zr	4409	41	Nb	4744	42	Mo	4639	43	Tc	4265	44	Ru	4150	45	Rh	3695	46	Pd	2963	47	Ag	2162	48	Cd	767	49	In	2072	50	Sn	2605	51	Sb	1587	52	Te	988	53	I	184,4	54	Xe		55	Cs	671	56	Ba	1897	57	La	3464	58	Ce	3443	59	Pr	3520	60	Nd	3074	61	Pm	3000	62	Sm	1794	63	Eu	1529	64	Gd	3273	65	Tb	3230	66	Dy	2567	67	Ho	2700	68	Er	2868	69	Tm	1950	70	Yb	1196	71	Lu	3402	72	Hf	4603	73	Ta	5458	74	W	5555	75	Re	5596	76	Os	5012	77	Ir	4428	78	Pt	3825	79	Au	2856	80	Hg	356,6	81	Tl	1473	82	Pb	1749	83	Bi	1564	84	Po	962	85	At		86	Rn		87	Fr		88	Ra		89	Ac	3198	90	Th	4788	91	Pa		92	U	4131	93	Np		94	Pu	3228	95	Am	2011	96	Cm	3100	97	Bk		98	Cf		99	Es		100	Fm		101	Md		102	No		103	Lr		104	Rf		105	Db		106	Sg		107	Bh		108	Hs		109	Mt		110	Ds		111	Rg		112	Cn		113	Nh		114	Fl		115	Mc		116	Lv		117	Ts		118	Og	

Figure 21 : Tableau périodique des éléments et températures d'ébullition, en °C, des éléments chimiques [56].

2) Le pastillage avec un liant

Le pastillage est une méthode rapide et simple à mettre en œuvre.

L'échantillon broyé et séché est mélangé avec un liant, puis compressé sous plusieurs tonnes par cm^2 de pression afin d'agglomérer les grains de liant et de former ainsi une pastille. Le pastillage est la méthode de référence pour des analyses par XRF [126]. L'échantillon doit être broyé le plus finement possible pour former une pastille homogène permettant l'amélioration de la répétabilité des mesures [10]. L'obtention de pastilles qui présentent une bonne tenue mécanique est impérative afin d'éviter les risques de dispersion importants de particules dans la chambre d'ablation ou même dans le laboratoire.

Les étalons de la gamme d'étalonnage sont préparés à partir de poudres d'échantillons certifiées en appliquant le même protocole que pour les échantillons. Ces matériaux de référence doivent avoir une matrice proche de celle des échantillons à analyser. Cette méthode a été utilisée par exemple par Jovanovic *et al.* [35] pour l'analyse de concentrés miniers d'uranium, ou par d'autres auteurs pour l'analyse multi-élémentaires de sols et de sédiments [10], [35], [110], [117], [120]. Ainsi, Arroyo *et al.* [10] ont dosé 16 éléments (Be, Si, Ca, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Sn, Sb, Tl et Pb) présents à l'état de traces (teneurs de l'ordre de la ppm) ou composants majeurs dans des échantillons de sols et de sédiments. Ces derniers ont été préparés par pastillage sans liant, mais après mélange avec des oxydes de germanium et d'yttrium comme étalons internes. Les écarts relatifs par rapport aux valeurs attendues sont, en grande majorité, inférieurs à 15 %.

Un point très important à mentionner est qu'il est possible d'ajouter à l'échantillon une solution contenant un étalon interne et un liant qui est également un chromophore [60], [127]. Ce dernier améliore l'interaction entre l'échantillon et le laser, ce qui produit des particules plus petites, plus facilement transportées et mieux atomisées par le plasma. Il en résulte une amélioration de la sensibilité et une diminution du fractionnement élémentaire [127]. De plus, et comme son nom l'indique, le liant va permettre une meilleure cohésion de la pastille [117]. Le liant doit absorber si possible à la longueur d'onde du laser (double rôle liant et chromophore), ne pas précipiter au contact des analytes, être non toxique [70] et ne pas réagir avec l'échantillon. L'ajout d'un liant dans l'étape de préparation peut cependant représenter une nouvelle source possible de contamination de l'échantillon [10].

Un liant qui semble présenter d'excellentes caractéristiques est l'acide vanillique (longueur d'absorption maximale $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$ et absorptivité $\epsilon = 22900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) puisqu'il joue également le rôle de chromophore absorbant à la longueur d'onde du laser utilisé dans le cadre de cette étude ($\lambda = 213 \text{ nm}$) [127].

3) Fixation sur une surface adhésive

Jantzi et Almirall [43] décrivent une méthode de préparation simple pour l'analyse par LA-ICP-MS et LIBS d'échantillons de sols prélevés par la police scientifique sur des scènes de crime. L'échantillon est mélangé à une solution contenant un étalon interne, puis séché pendant 2 heures (contre 8 à 16 heures pour la réalisation d'une pastille). Environ 10 mg de broyat sont ensuite déposés sur un adhésif (*scotch removable poster tape #109*, 3M, St. Paul, MN, USA). Un adhésif vierge (« blanc ») est également analysé afin de corriger le signal des impuretés élémentaires présentes dans l'adhésif. Dans le cas où la poudre à analyser

n'est pas homogène à l'échelle micrométrique, l'ablation en ligne permet de moyenniser le signal obtenu grâce à l'analyse d'un grand nombre de particules. Cette technique présente l'avantage d'être rapide et simple à mettre en œuvre puisqu'elle ne nécessite qu'une étape de broyage et l'utilisation d'un adhésif contenant le moins possible d'impuretés élémentaires. Un inconvénient potentiel de la méthode est la contamination croisée ou de l'environnement de travail par le biais de particules incorrectement fixées sur l'adhésif. Il est également nécessaire d'éviter la formation d'agglomérats à la surface de l'adhésif, pour conserver une répétabilité acceptable des mesures. Cette méthode a été utilisée pour quantifier les nucléides suivants : ^7Li , ^{23}Na , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{39}K , ^{42}Ca , $^{47,49}\text{Ti}$, ^{51}V , $^{52,53}\text{Cr}$, ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{71}Ga , ^{75}As , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{91}Zr , ^{98}Mo , ^{111}Cd , $^{118,120}\text{Sn}$, ^{123}Sb , ^{137}Ba , ^{176}Lu , ^{202}Hg , ^{205}Tl , $^{206,207,208}\text{Pb}$, ^{232}Th , et ^{238}U .

4) Le procédé sol-gel

Cette technique a été décrite par Hubová *et al.* [24] pour la préparation d'échantillons de sols agricoles en vue de l'analyse par LA-ICP-AES. 1,2 g d'échantillon est tout d'abord broyé dans un broyeur à billes afin d'obtenir des particules de taille inférieure à 30 μm puis séché une heure au four à 105 °C. L'échantillon est ensuite mélangé avec du TEOS (tétraéthoxysilane, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), de l'éthanol, de l'eau dans des proportions déterminées et avec un étalon liquide de scandium acidifié par deux gouttes de HNO_3 à 0,01 mol/L. L'eau peut être substituée par une solution contenant un ou des étalons internes stables en milieu aqueux afin de préparer des étalons. Le mélange est chauffé dans un bain et agité par ultrasons. Le gel ainsi formé est ensuite séché pendant une nuit complète à 100 °C. Des pastilles sont ensuite préparées en comprimant le gel via une presse hydraulique. Au cours de la préparation, une hydrolyse et une réaction de condensation se produisent (Figure 22) aboutissant à la formation d'un réseau de monoxyde de silicium proche de celui d'un verre silicaté, comme les matériaux étalons en verres du NIST. Cette méthode a permis l'analyse de divers éléments (Cr, Ni, Cu, Zn et Pb) dans des sols avec des incertitudes de mesure compris entre 3 et 24 % (pour le chrome et le cuivre respectivement). Il est important de préciser que d'autres protocoles existent avec des réactifs de natures chimiques semblables tels que le triméthoxyméthylsilane [114] qui ne nécessitent pas de compression du gel au cours de la préparation [115], [128]. D'après Fitzpatrick *et al.* [115] l'ablation de ce type de préparation présente les mêmes caractéristiques que celle des verres silicatés tels que les verres de référence NIST.

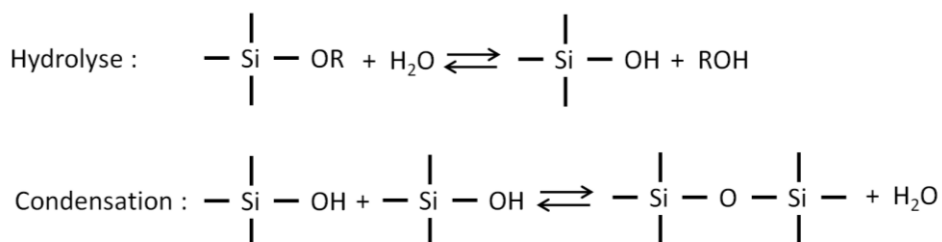


Figure 22 : Réactions d'hydrolyse et de condensation pour la mise en forme d'un échantillon par procédé sol-gel [128].

L'avantage de cette technique est qu'elle permet l'obtention d'échantillons très homogènes. L'obtention d'une matrice proche du verre permet d'envisager l'utilisation des verres NIST comme matériaux étalons. De plus, l'incorporation d'étalons internes semble aisée. Par rapport à la fusion alcaline, il n'est pas nécessaire de chauffer l'échantillon à très haute température. Par conséquent, les éléments à faible

température d'évaporation ne sont pas perdus. Un inconvénient de cette méthode est la durée de séchage du gel puisqu'elle nécessite plus d'une nuit. La stabilité des pastilles et l'adaptabilité de la technique à d'autres matériaux que les sols n'ont pas été évoquées. Toutefois, la forte porosité de ces préparations pourrait conduire à l'obtention de signaux moins stables que les autres méthodes de préparation par pastillage.

5) Mélange avec une colle

Klemm et Bombach [112] ont décrit une autre méthode de préparation simple qui requiert l'emploi d'une colle pour l'analyse de traces de terres rares, d'or et de composés de la famille du platine dans des composés silicatés par LA-ICP-MS. La colle utilisée par les auteurs est du méthacrylate de méthyle (MAM). 10 g de MAM sont dissous dans 100 mL d'acétone. Un millilitre de cette solution est mélangé à 500 mg d'échantillon puis l'ensemble est mis sous agitation continue jusqu'à l'obtention d'une pâte. Cette pâte est ensuite manuellement mise sous forme de disque avec une surface la plus plane possible. Le disque peut ensuite être analysé après 2 heures de séchage à température ambiante.

Comme pour les autres techniques, il est possible d'ajouter un étalon interne au début de la procédure. L'avantage de cette préparation est qu'elle ne nécessite aucune étape de chauffage ni de broyage. Elle permet l'obtention de disques homogènes à condition que l'échantillon soit composé de particules de tailles inférieures à 63 μm et que les éléments traces soient répartis de façon homogène dans l'échantillon de poudre. Un test d'homogénéité a été réalisé en analysant une grille de 10 spots sur 10 (dimensions non précisées) pour 7 éléments (Ce, Cu, Co, Nd, Ni, Y et Sm). Il en résulte des RSD inférieurs à 5 % hormis pour le cuivre (RSD = 8,4 %). Par contre, comme pour les techniques de pastillage et de dépôt sur un adhésif, il n'existe pas de matériau étalon certifié de même nature dont les teneurs en impuretés élémentaires sont certifiées. Il est donc nécessaire de préparer des matériaux étalons « à façon » ou bien d'utiliser des matériaux étalons de matrice différente (par exemple les verres NIST) avec le risque d'une correction inadéquate du fractionnement élémentaire.

6) Le frittage

Le frittage est une autre technique de préparation au cours de laquelle la poudre échantillon est pressée et chauffée, sans atteindre le point de fusion, afin que les grains s'agglomèrent entre eux pour obtenir un matériau possédant une bonne tenue mécanique. Un liant peut parfois être utilisé.

Bédard *et al.* [129] ont expérimenté une préparation de zircons par frittage. Au préalable, les échantillons, sous forme de suspension dans de l'alcool, sont broyés jusqu'à l'obtention de particules de taille comprise entre 5 et 10 μm . Dans le détail, environ 1 % en masse d'albite (minéral de la famille des feldspaths servant de liant entre les zircons) est ajouté à 200 mg de la poudre de zircon et l'ensemble est broyé au mortier pilon. Le mélange est ensuite placé dans une capsule en platine, scellée par soudure. La capsule est ensuite placée dans un creuset en alumine-pyrex assemblée par du chlorure de sodium. La capsule est alors chauffée à 1500 °C et pressée à 1,5 GPa pendant 2 heures. A la fin du frittage, l'échantillon est alors refroidi très rapidement à 2000 °C/min.

Le frittage peut également permettre l'ajout d'un étalon interne au sein de l'échantillon. Toutefois, le fait de chauffer à haute température peut engendrer une hétérogénéité dans la répartition des éléments les plus volatils. Cette méthode a été utilisée pour réaliser des étalons dont l'homogénéité est équivalente à celle du verre de référence NIST 610 [129].

7) Formation d'un complexe de zinc

Une autre technique décrite par Pakieła *et al.* [130] consiste en la formation d'un complexe de zinc. Une fois homogénéisé, l'échantillon est pesé et de la poudre d'oxyde de zinc est ajoutée jusqu'à obtention d'une masse totale de 1 g. Ce mélange est homogénéisé dans un broyeur à billes pendant 10 minutes, puis 350 µL de 2-methoxy-4-(2-propenyl)-phénol sont ajoutés au mélange. Ce dernier est ensuite mis en forme dans un support en plexiglas conçu à cet effet. Les étapes précédemment décrites sont réalisées en 40 minutes puis les échantillons sont laissés à l'air libre pendant quelques heures afin de sécher. Enfin, leurs surfaces sont polies. Le mélange de zinc et du liant organique permet la formation d'un complexe. Les auteurs ont montré qu'un ratio 3 : 1 (m : v) pour le mélange ZnO : 2-methoxy-4-(2-propenyl)-phénol était optimal pour obtenir la meilleure homogénéité. Cette dernière a été déterminée via l'analyse d'un blanc et l'étude de la stabilité du signal s'est révélée satisfaisante avec un écart-type relatif (RSD) estimé à 6 % pour un lot de ZnO donné (99,9 %, Sigma-Aldrich). Avec l'ajout de l'échantillon, les RSD restent inférieurs à 20 % pour tous les nucléides considérés (^{23}Na , ^{26}Mg , ^{27}Al , ^{51}V , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{208}Pb et ^{238}U) ce qui a été considéré comme suffisant pour la réalisation d'analyses par LA-ICP-MS.

Aucun étalon interne n'a été utilisé, mais il semble possible d'ajouter un étalon liquide à l'échantillon initial puis de sécher ce mélange. Quant à l'étalonnage, les étalons réalisés suivant cette technique permettent l'obtention de coefficients de détermination très proches de l'unité pour l'ensemble des nucléides étudiés : entre 0,9895 pour le ^{238}U et 0,9999 pour celui du ^{23}Na . Les limites de détection suivant cette méthode ont été estimées par l'analyse de blancs et varient en fonction des nucléides, de 137 ppm pour le ^{23}Na à 0,02 ppm pour le ^{238}U .

8) Pastillage d'échantillon nanométriques

Garbe-Schönberg et Müller [131] décrivent une méthode de préparation de l'échantillon sans liant. Le principe de cette méthode repose sur le broyage très fin des échantillons. Dans le cas des matériaux étudiés (poudres de roches), le d_{50} de l'échantillon est compris entre 1,3 et 2,3 µm et les d_{90} sont inférieurs à 23 µm. Ces fines tailles de particules sont obtenues avec des étapes de broyage colloïdales dans de l'eau dé-ionisée et ultrapure. Les proportions d'échantillon et d'eau ont été optimisées, mais leurs proportions relatives dépendent de la nature de l'échantillon : les échantillons les plus hydratés (silicates et argile) nécessitent une plus grande quantité d'eau. Toutefois, un rapport massique eau/échantillon de 2,5 a été utilisé dans les conditions optimales décrites. Le temps de broyage de l'échantillon optimal décrit de 45 minutes, avec des pauses de 20 secondes toutes les 2 minutes afin d'éviter la surchauffe de l'échantillon. Le matériel de broyage utilisé est en agate (SiO_2) et les billes utilisées font 10 mm de diamètre. Ensuite, l'échantillon en suspension est congelé puis séché à froid. Après homogénéisation manuelle de la poudre, des pastilles de 13 mm sont formées en appliquant 10 T de pression. Cette méthode de préparation permet l'obtention de

signaux stables. En effet, il est décrit que des RSD inférieurs à 2 % sont obtenus sur un échantillon basaltique (BHVO-2) pour la majorité des éléments analysés. Avec cette méthode, des mesures justes ($\pm 5\%$ et $\approx 10\%$ pour Sn, Sb, W et U) ont été obtenues pour la majorité des 38 éléments traces analysés. Des résultats similaires ont été obtenus par Jochum *et al.* [81].

9) Pastillage après dissolution partielle dans NH_4HF_2

Cette méthode a été décrite par Zhang *et al.* [132] et consiste en une digestion partielle de l'échantillon dans NH_4HF_2 puis d'une étape de pastillage sans liant. Le protocole optimal décrit repose sur le mélange de 400 mg d'échantillon avec 1600 mg de NH_4HF_2 dans un creuset en platine. Puis le mélange est chauffé à 230 °C pendant 3 heures dans un four. Après retrait de la silice et de NH_4HF_2 par chauffage à 400 °C pendant 30 minutes, 1 mL d'eau est ajouté et mélangé pendant 30 minutes. Enfin, l'échantillon est séché puis mélangé 10 minutes avant d'être pastillé sous 10 T de pression. Des pastilles de 12 mm de diamètre sont ainsi obtenues. Un étalon interne sous forme liquide, In, a pu être introduit au cours de la préparation. Les RSD obtenus avec cette méthode sont de 5 % pour les éléments majeurs et 10 % pour les éléments traces. Les RSD de mesure des concentrations sont inférieurs à 7,3 % avec une justesse inférieure à 10 % pour la majorité des éléments étudiés (10 éléments majeurs et 35 mineurs).

Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse est de développer et valider une méthode d'analyse multi-élémentaire de traces présentes dans des matériaux pulvérulents. La nouvelle méthode devra présenter des performances (incertitudes, justesse, limites de détection, etc.) au moins équivalentes à celles de la méthode actuellement utilisée (par dissolution de l'échantillon puis analyse par ICP-MS ou ICP-AES), tout en permettant de réduire la durée des analyses. Les critères suivants sont donc à prendre en compte :

- Les limites de détection doivent être du même ordre de grandeur (idéalement de l'ordre de la ppm ou moins) ;
- Les résultats obtenus doivent être justes et reproductibles avec des incertitudes-types relatives en moyenne inférieures à 20 % pour les gammes de concentrations de l'ordre de la ppm ;
- La méthode d'analyse multi-élémentaire développée doit être rapide et permettre un gain de temps significatif en comparaison avec la méthode actuelle ;
- L'analyse d'échantillons de matrices variées (minéraux, résines, etc.) doit être possible ;
- Les risques de contamination lors de la préparation de l'échantillon doivent être réduits au minimum.

Suite à la comparaison des différentes méthodes d'analyses multi-élémentaires et des critères précédemment cités, la technique d'analyse par LA-ICP-MS permettrait d'atteindre les performances souhaitées. Toutefois, une préparation de l'échantillon adéquate doit être appliquée en amont des analyses. L'étape de préparation est indispensable pour homogénéiser et stabiliser l'échantillon et pour obtenir les résultats les plus justes et répétables possibles.

L'évaluation détaillée des différentes méthodes d'analyse multi-élémentaire mises en œuvre par les laboratoires a permis de mettre en avant les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles, mais également de justifier le choix de l'ablation laser couplée à un ICP-MS. La mise en œuvre de l'ablation laser élimine l'étape de dissolution et les inconvénients associés, ce qui laisse présager un gain de temps par rapport à la méthode de référence. L'utilisation de l'ICP-MS pour la mesure permet *a priori*, grâce à la sensibilité élevée de cette technique, d'atteindre les limites de détection requises. Toutefois, l'échantillonnage solide par ablation laser produit un fractionnement élémentaire susceptible d'engendrer des biais dans les concentrations mesurées et des signaux plus instables que dans le cas de l'introduction d'échantillons liquides par nébulisation pneumatique. Cette instabilité peut être corrigée par l'ajout d'un étalon interne à l'échantillon et par une normalisation des signaux des éléments à doser par rapport à cet étalon.

Une revue bibliographique a été présentée, regroupant les différentes méthodes de préparation de l'échantillon qui ont été testées et ont fait l'objet de publications pour l'analyse par LA-ICP-MS.

Diverses méthodes de préparation de l'échantillon ont été étudiées et comparées afin de sélectionner la méthode la plus adaptée à notre besoin. Les critères de comparaison sont : l'homogénéité, la robustesse à l'égard des risques de contamination, la tenue mécanique, la rapidité et la facilité de mise en œuvre de la méthode, etc. Les performances analytiques en termes de justesse et d'incertitude sont également présentées dans ce document.

Bibliographie

- [1] F. Nehring, D. E. Jacob, M. G. Barth, et S. F. Foley, « Laser-ablation ICP-MS analysis of siliceous rock glasses fused on an iridium strip heater using MgO dilution », *Microchim Acta*, vol. 160, n° 1-2, p. 153-163, janv. 2008, doi: 10.1007/s00604-007-0819-7.
- [2] B. Siqin, Q.-H. Li, et F.-X. Gan, « Analysis of Some Chinese Potash Glass by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry and Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, vol. 41, n° 9, p. 1328-1333, sept. 2013, doi: 10.1016/S1872-2040(13)60678-7.
- [3] V. M. Neves, G. M. Heidrich, F. B. Hanzel, E. I. Muller, et V. L. Dressler, « Rare earth elements profile in a cultivated and non-cultivated soil determined by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry », *Chemosphere*, vol. 198, p. 409-416, mai 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.165.
- [4] Z. Rahman, A. Mahmud, et M. Rahman, « Elemental Analysis of Soil Samples by Ion Beam Analysis (IBA) Technique », vol. 6, n° 10, Art. n° 10, 2015.
- [5] « PIXE (Particle Induced X-ray Emission) », *Iperion CH*. <http://www.iperionch.eu/project/pixe-particle-induced-x-ray-emission/> (consulté le 12 mai 2020).
- [6] A. Subercaze, A. Guertin, F. Haddad, C. Koumeir, V. Métivier, et N. Servagent, « Thick multi-layers analysis using high energy PIXE », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 406, p. 104-107, sept. 2017, doi: 10.1016/j.nimb.2017.02.014.
- [7] J. Miranda, « Low energy PIXE: advantages, drawbacks, and applications », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 118, n° 1-4, p. 346-351, sept. 1996, doi: 10.1016/0168-583X(95)01176-5.
- [8] K. Vogel-Mikuš *et al.*, « Localisation and quantification of elements within seeds of Cd/Zn hyperaccumulator *Thlaspi praecox* by micro-PIXE », *Environmental Pollution*, vol. 147, n° 1, p. 50-59, mai 2007, doi: 10.1016/j.envpol.2006.08.026.
- [9] E. Marguá, M. Hidalgo, et I. Queralt, « Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, n° 9-10, p. 1363-1372, oct. 2005, doi: 10.1016/j.sab.2005.08.004.
- [10] L. Arroyo, T. Trejos, P. R. Gardinali, et J. R. Almirall, « Optimization and validation of a Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry method for the routine analysis of soils and sediments », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 64, n° 1, p. 16-25, janv. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2008.10.027.
- [11] M. Sánchez de la Torre *et al.*, « Applying ED-XRF and LA-ICP-MS to geochemically characterize chert. The case of the Central-Eastern Pre-Pyrenean lacustrine cherts and their presence in the Magdalenian of NE Iberia », *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 13, p. 88-98, juin 2017, doi: 10.1016/j.jasrep.2017.03.037.
- [12] J. Garrevoet, B. Vekemans, S. Bauters, A. Demey, et L. Vincze, « Development and Applications of a Laboratory Micro X-ray Fluorescence (μ XRF) Spectrometer Using Monochromatic Excitation for Quantitative Elemental Analysis », *Anal. Chem.*, vol. 87, n° 13, p. 6544-6552, juill. 2015, doi: 10.1021/acs.analchem.5b00770.

- [13] S. Vansteenberge, N. J. de Winter, M. Sinnesael, Z. Xueqin, S. Verheyden, et P. Claeys, « Benchtop μ XRF as a tool for speleothem trace elemental analysis: Validation, limitations and application on an Eemian to early Weichselian (125–97 ka) stalagmite from Belgium », *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 538, p. 1-19, 2020, doi: 10.1016/j.palaeo.2019.109460.
- [14] C. Polese *et al.*, « Proposal for a prototype of portable μ XRF spectrometer », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 355, p. 281-284, juill. 2015, doi: 10.1016/j.nimb.2015.02.043.
- [15] M. Yao, D. Wang, et M. Zhao, « Element Analysis Based on Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence », *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, p. 1-7, 2015, doi: 10.1155/2015/290593.
- [16] S. A. Baker, M. Bi, R. Q. Aucelio, B. W. Smith, et J. D. Winefordner, « Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 1, p. 19-26, 1999, doi: 10.1039/a804060e.
- [17] M. A. Ismail, H. Imam, A. Elhassan, W. T. Youniss, et M. A. Harith, « LIBS limit of detection and plasma parameters of some elements in two different metallic matrices », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, n° 4, p. 489, 2004, doi: 10.1039/b315588a.
- [18] J. Hermann, « Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy », in *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Concepts, Instrumentation, Data Analysis and Applications*, 2023.
- [19] A. L. Gray, « Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry », *Analyst*, vol. 110, n° 5, p. 551, 1985, doi: 10.1039/an9851000551.
- [20] J. S. Fedorowich, J. P. Richards, J. C. Jain, R. Kerrich, et J. Fan, « A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses », *Chemical Geology*, vol. 106, n° 3-4, p. 229-249, juin 1993, doi: 10.1016/0009-2541(93)90029-I.
- [21] V. Kanicky et J.-M. Mermet, « Use of a single calibration graph for the determination of major elements in geological materials by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with added internal standards », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 363, n° 3, p. 294-299, févr. 1999, doi: 10.1007/s002160051191.
- [22] S. A. Baker, M. Bi, R. Q. Aucelio, B. W. Smith, et J. D. Winefordner, « Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 1, p. 19-26, 1999, doi: 10.1039/a804060e.
- [23] D. Günther, A. v. Quadt, R. Wirz, H. Cousin, et V. J. Dietrich, « Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li₂B₄O₇ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards », *Microchimica Acta*, vol. 136, n° 3-4, p. 101-107, juin 2001, doi: 10.1007/s006040170038.
- [24] I. Hubová, M. Holá, J. Pinkas, et V. Kanický, « Examination of sol-gel technique applicability for preparation of pellets for soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 10, p. 1238-1243, 2007, doi: 10.1039/b701555k.
- [25] M. Petrelli, D. Perugini, G. Poli, et A. Peccerillo, « Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS », *Microchim Acta*, vol. 158, n° 3-4, p. 275-282, mai 2007, doi: 10.1007/s00604-006-0731-6.
- [26] B. Fernández, F. Claverie, C. Pécheyran, et O. F. X. Donard, « Solid-spiking isotope dilution laser ablation ICP-MS for the direct and simultaneous determination of trace elements in soils and sediments », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 23, n° 3, p. 367-377, 2008, doi: 10.1039/B711247E.

- [27] K. Ito *et al.*, « LA-ICP-MS analysis of pressed powder pellets to luminescence geochronology », *Chemical Geology*, vol. 262, n° 3-4, p. 131-137, mai 2009, doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.01.003.
- [28] K. P. Jochum *et al.*, « Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS », *Chemical Geology*, vol. 318-319, p. 31-44, juill. 2012, doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.05.009.
- [29] J. Malherbe, F. Claverie, A. Alvarez, B. Fernandez, R. Pereiro, et J. L. Molloy, « Elemental analyses of soil and sediment fused with lithium borate using isotope dilution laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry », *Analytica Chimica Acta*, vol. 793, p. 72-78, sept. 2013, doi: 10.1016/j.aca.2013.07.031.
- [30] M. Sánchez de la Torre *et al.*, « Applying ED-XRF and LA-ICP-MS to geochemically characterize chert. The case of the Central-Eastern Pre-Pyrenean lacustrine cherts and their presence in the Magdalenian of NE Iberia », *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 13, p. 88-98, juin 2017, doi: 10.1016/j.jasrep.2017.03.037.
- [31] V. M. Neves, G. M. Heidrich, F. B. Hanzel, E. I. Muller, et V. L. Dressler, « Rare earth elements profile in a cultivated and non-cultivated soil determined by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry », *Chemosphere*, vol. 198, p. 409-416, mai 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.165.
- [32] A. M. Horne, M. C. van Soest, K. V. Hodges, A. Tripathy-Lang, et J. K. Hourigan, « Integrated single crystal laser ablation U/Pb and (U–Th)/He dating of detrital accessory minerals – Proof-of-concept studies of titanites and zircons from the Fish Canyon tuff », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 178, p. 106-123, avr. 2016, doi: 10.1016/j.gca.2015.11.044.
- [33] P. Lach, J. Mercadier, J. Dubessy, M.-C. Boiron, et M. Cuney, « In Situ Quantitative Measurement of Rare Earth Elements in Uranium Oxides by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostand Geoanal Res*, vol. 37, n° 3, p. 277-296, sept. 2013, doi: 10.1111/j.1751-908X.2012.00161.x.
- [34] T. L. Spano, A. Simonetti, E. Balboni, C. Dorais, et P. C. Burns, « Trace element and U isotope analysis of uraninite and ore concentrate: Applications for nuclear forensic investigations », *Applied Geochemistry*, vol. 84, p. 277-285, sept. 2017, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.07.003.
- [35] S. V. Jovanovic, T. Kell, J. El-Haddad, C. Cochrane, C. Drummond, et A. El-Jaby, « Trace analysis of uranium ore concentrates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for nuclear forensics », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 323, n° 2, Art. n° 2, févr. 2020, doi: 10.1007/s10967-019-06991-y.
- [36] A. Hubert, F. Claverie, C. Pécheyran, et 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: Atomic Spectroscopy*, vol. 93, p. 52-60, mars 2014, doi: 10.1016/j.sab.2013.12.007.
- [37] F. Claverie, A. Hubert, S. Berail, A. Donard, F. Pointurier, et 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.*, vol. 88, n° 8, Art. n° 8, avr. 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.5b04802.
- [38] M. K. Dustin, E. C. Koeman, A. Simonetti, Z. Torrano, et P. C. Burns, « Comparative Investigation between In Situ Laser Ablation Versus Bulk Sample (Solution Mode) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) Analysis of Trinitite Post-Detonation Materials », *Appl Spectrosc*, vol. 70, n° 9, p. 1446-1455, sept. 2016, doi: 10.1177/0003702816662597.

- [39] D. G. Reading, I. W. Croudace, et P. E. Warwick, « Fusion Bead Procedure for Nuclear Forensics Employing Synthetic Enstatite to Dissolve Uraniferous and Other Challenging Materials Prior to Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 89, n° 11, p. 6006-6014, juin 2017, doi: 10.1021/acs.analchem.7b00558.
- [40] C. Martinez-Lopez, M. Sakayanagi, et J. R. Almirall, « Elemental analysis of packaging tapes by LA-ICP-MS and LIBS », *Forensic Chemistry*, vol. 8, p. 40-48, mai 2018, doi: 10.1016/j.forc.2018.01.004.
- [41] A. Gupta, C. Martinez-Lopez, J. M. Curran, et J. R. Almirall, « Multi-element comparisons of tapes evidence using dimensionality reduction for calculating likelihood ratios », *Forensic Science International*, vol. 301, p. 426-434, août 2019, doi: 10.1016/j.forsciint.2019.06.002.
- [42] F. Kuczelinis, P. Weis, et N.-H. Bings, « Forensic comparison of PVC tape backings using time resolved LA-ICP-MS analysis », *Forensic Chemistry*, vol. 12, p. 33-41, mars 2019, doi: 10.1016/j.forc.2018.11.004.
- [43] S. C. Jantzi et J. R. Almirall, « Elemental Analysis of Soils Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Multivariate Discrimination: Tape Mounting as an Alternative to Pellets for Small Forensic Transfer Specimens », *Appl Spectrosc*, vol. 68, n° 9, p. 963-974, sept. 2014, doi: 10.1366/13-07351.
- [44] W. Castro, J. Hoogewerff, C. Latkoczy, et J. R. Almirall, « Application of laser ablation (LA-ICP-SF-MS) for the elemental analysis of bone and teeth samples for discrimination purposes », *Forensic Science International*, vol. 195, n° 1-3, Art. n° 1-3, févr. 2010, doi: 10.1016/j.forsciint.2009.10.029.
- [45] S. M. Hogeling, M. T. Cox, R. M. Bradshaw, D. P. Smith, et C. J. Duckett, « Quantification of proteins in whole blood, plasma and DBS, with element-labelled antibody detection by ICP-MS », *Analytical Biochemistry*, vol. 575, p. 10-16, juin 2019, doi: 10.1016/j.ab.2019.03.006.
- [46] M. Cruz-Alonso, A. Lores-Padín, E. Valencia, H. González-Iglesias, B. Fernández, et R. Pereiro, « Quantitative mapping of specific proteins in biological tissues by laser ablation–ICP-MS using exogenous labels: aspects to be considered », *Anal Bioanal Chem*, vol. 411, n° 3, p. 549-558, janv. 2019, doi: 10.1007/s00216-018-1411-1.
- [47] J. S. Becker, M. Zoriy, C. Pickhardt, M. Przybylski, et J. S. Becker, « Investigation of Cu-, Zn- and Fe-containing human brain proteins using isotopic-enriched tracers by LA-ICP-MS and MALDI-FT-ICR-MS », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 242, n° 2-3, p. 135-144, avr. 2005, doi: 10.1016/j.ijms.2004.10.027.
- [48] B. Neumann, S. Hösl, K. Schwab, F. Theuring, et N. Jakubowski, « Multiplex LA-ICP-MS bio-imaging of brain tissue of a parkinsonian mouse model stained with metal-coded affinity-tagged antibodies and coated with indium-spiked commercial inks as internal standards », *Journal of Neuroscience Methods*, vol. 334, p. 108591, mars 2020, doi: 10.1016/j.jneumeth.2020.108591.
- [49] M. Cruz-Alonso, B. Fernandez, A. Navarro, S. Junceda, A. Astudillo, et R. Pereiro, « Laser ablation ICP-MS for simultaneous quantitative imaging of iron and ferroportin in hippocampus of human brain tissues with Alzheimer's disease », *Talanta*, vol. 197, p. 413-421, mai 2019, doi: 10.1016/j.talanta.2019.01.056.
- [50] G. Bauer et A. Limbeck, « Quantitative analysis of trace elements in environmental powders with laser ablation inductively coupled mass spectrometry using non-sample-corresponding reference materials for signal evaluation », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 113, p. 63-69, nov. 2015, doi: 10.1016/j.sab.2015.09.007.

- [51] W. D. Stoner, « The analytical nexus of ceramic paste composition studies: A comparison of NAA, LA-ICP-MS, and petrography in the prehispanic Basin of Mexico », *Journal of Archaeological Science*, vol. 76, p. 31-47, déc. 2016, doi: 10.1016/j.jas.2016.10.006.
- [52] F. dos Santos Depoi, F. R. S. Bentlin, et D. Pozebon, « Methodology for Hg determination in honey using cloud point extraction and cold vapour-inductively coupled plasma optical emission spectrometry », *Anal. Methods*, vol. 2, n° 2, p. 180-185, 2010, doi: 10.1039/B9AY00189A.
- [53] Y. Kurihara *et al.*, « Isotopic ratios of uranium and caesium in spherical radioactive caesium-bearing microparticles derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant », *Sci Rep*, vol. 10, n° 1, p. 3281, déc. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-59933-0.
- [54] Research Gate, « Torch and interface region of typical ICP-MS instrument | Download Scientific Diagram », mars 2011. https://www.researchgate.net/figure/Torch-and-interface-region-of-typical-ICP-MS-instrument_fig4_281551199 (consulté le 21 mars 2019).
- [55] E. Engström *et al.*, « Effects of sample preparation and calibration strategy on accuracy and precision in the multi-elemental analysis of soil by sector-field ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, n° 7, p. 858-866, 2004, doi: 10.1039/B315283A.
- [56] D. R. Lide et Chemical Rubber Company, Éd., *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 90. éd., 2009-2010. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2009.
- [57] S. Rothe *et al.*, « Measurement of the first ionization potential of astatine by laser ionization spectroscopy », *Nat Commun*, vol. 4, n° 1, p. 1835, mai 2013, doi: 10.1038/ncomms2819.
- [58] F. Ardini, F. Soggia, F. Rugi, R. Udisti, et M. Grotti, « Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digests from geological samples », *Analytica Chimica Acta*, vol. 678, p. 18-25, 2010, doi: 10.1016/j.aca.2010.07.036.
- [59] A. Väisänen, R. Matilainen, et J. Tummavuori, « The determination of certain major and minor elements in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Some interference problems with the analysis of geological standard reference materials and nutrition supplements », *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 367, p. 755-760, 2000.
- [60] R. Russo, « Laser ablation in analytical chemistry—a review », *Talanta*, vol. 57, n° 3, p. 425-451, mai 2002, doi: 10.1016/S0039-9140(02)00053-X.
- [61] A. H. Bachari, F. Jalali, et G. Alahyarizadeh, « Investigation of spectral interference effects on determination of uranium concentration in phosphate ore by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy », *Radiochimica Acta*, vol. 105, n° 2, janv. 2017, doi: 10.1515/ract-2016-2639.
- [62] V. Roje et F. Galinec, « Water as a mild extractant of metals and metalloids from the samples of the selected certified reference materials and subsequent multi-elemental quantification by ICP-AES », *Environ Monit Assess*, vol. 191, n° 9, p. 534, sept. 2019, doi: 10.1007/s10661-019-7677-8.
- [63] Communauté Française de Spectrométrie de Masse, « L'analyseur à secteur magnétique spectrométrie de masse ». <https://masse-spec.fr/analyseur-a-secteur-magnetique> (consulté le 27 février 2019).
- [64] A. K. Knight *et al.*, « The development of a micro-Faraday array for ion detection », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 215, n° 1-3, Art. n° 1-3, avr. 2002, doi: 10.1016/S1387-3806(02)00528-6.
- [65] « ChannelBookBurle.pdf ». Consulté le: 8 juin 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.triumf.ca/sites/default/files/ChannelBookBurle.pdf>

- [66] R. E. Russo, X. L. Mao, C. Liu, et J. Gonzalez, « Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, n° 9, p. 1084, 2004, doi: 10.1039/b403368j.
- [67] D. Figg et M. S. Kahr, « Elemental Fractionation of Glass Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Appl Spectrosc*, vol. 51, n° 8, p. 1185-1192, août 1997, doi: 10.1366/0003702971941728.
- [68] H.-R. Kuhn et D. Günther, « Elemental Fractionation Studies in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry on Laser-Induced Brass Aerosols », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 4, p. 747-753, févr. 2003, doi: 10.1021/ac0259919.
- [69] S. E. Jackson et D. Günther, « The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 18, n° 3, p. 205-212, févr. 2003, doi: 10.1039/b209620j.
- [70] R. Russo, « Laser ablation in analytical chemistry—a review », *Talanta*, vol. 57, n° 3, p. 425-451, mai 2002, doi: 10.1016/S0039-9140(02)00053-X.
- [71] J. Koch, H. Lindner, A. von Bohlen, R. Hergenröder, et K. Niemax, « Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 20, n° 9, p. 901, 2005, doi: 10.1039/b503137k.
- [72] J. Koch, A. von Bohlen, R. Hergenröder, et K. Niemax, « Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, n° 2, p. 267-272, 2004, doi: 10.1039/B310512A.
- [73] H.-R. Kuhn, M. Guillong, et D. Günther, « Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 378, n° 4, p. 1069-1074, févr. 2004, doi: 10.1007/s00216-003-2346-7.
- [74] H.-R. Kuhn et 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.*, vol. 19, n° 9, Art. n° 9, 2004, doi: 10.1039/B404729J.
- [75] R. S. Houk, R. K. Winge, et X. Chen, « High Speed Photographic Study of Wet Droplets and Solid Particles in the Inductively Coupled Plasma », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 12, n° 10, p. 1139-1148, 1997, doi: 10.1039/a607579g.
- [76] M. Guillong, I. Horn, et 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.*, vol. 18, n° 10, p. 1224-1230, 2003, doi: 10.1039/B305434A.
- [77] S. M. Eggins, L. P. J. Kinsley, et J. M. G. Shelley, « Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS », *Applied Surface Science*, vol. 127-129, p. 278-286, mai 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00643-0.
- [78] I. Horn, R. L. Rudnick, et W. F. McDonough, « Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U–Pb geochronology », *Chemical Geology*, vol. 164, n° 3-4, p. 281-301, mars 2000, doi: 10.1016/S0009-2541(99)00168-0.
- [79] J. Fietzke et M. Frische, « Experimental evaluation of elemental behavior during LA-ICP-MS: influences of plasma conditions and limits of plasma robustness », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 31, n° 1, Art. n° 1, 2016, doi: 10.1039/C5JA00253B.
- [80] I. Krosiakova et 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.*, vol. 22, n° 1, Art. n° 1, 2007, doi: 10.1039/B606522H.

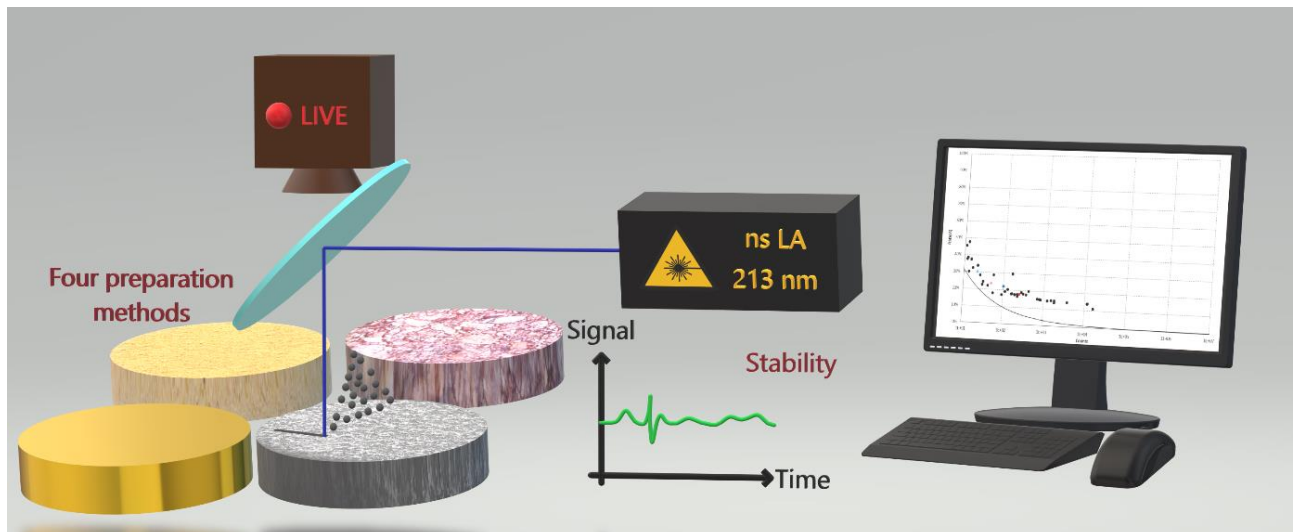
- [81] K. P. Jochum *et al.*, « Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS », *Chemical Geology*, vol. 318-319, p. 31-44, juill. 2012, doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.05.009.
- [82] I. Horn et D. Günther, « The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS », *Applied Surface Science*, vol. 207, n° 1-4, p. 144-157, févr. 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(02)01324-7.
- [83] R. E. Russo, X. Mao, J. J. Gonzalez, et S. S. Mao, « Femtosecond laser ablation ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 17, n° 9, Art. n° 9, 2002, doi: 10.1039/B202044K.
- [84] J. Koch et D. Günther, « Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements and remaining problems », *Anal Bioanal Chem*, vol. 387, n° 1, p. 149-153, déc. 2006, doi: 10.1007/s00216-006-0918-z.
- [85] R. Glaus, R. Kaegi, F. Krumeich, et D. Günther, « Phenomenological studies on structure and elemental composition of nanosecond and femtosecond laser-generated aerosols with implications on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n° 9-10, p. 812-822, sept. 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.07.005.
- [86] Q. Bian, C. C. Garcia, J. Koch, et K. Niemax, « Non-matrix matched calibration of major and minor concentrations of Zn and Cu in brass, aluminium and silicate glass using NIR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 21, n° 2, p. 187-191, 2006, doi: 10.1039/B513690C.
- [87] R. E. Russo, X. L. Mao, O. V. Borisov, et H. Liu, « Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 15, n° 9, p. 1115-1120, 2000, doi: 10.1039/b004243i.
- [88] S. E. Jackson et D. Günther, « The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 18, n° 3, p. 205-212, févr. 2003, doi: 10.1039/b209620j.
- [89] C. O'Connor, B. L. Sharp, et 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.*, vol. 21, n° 6, Art. n° 6, 2006, doi: 10.1039/b600916f.
- [90] F. Claverie, A. Hubert, S. Berail, A. Donard, F. Pointurier, et 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.*, vol. 88, n° 8, Art. n° 8, avr. 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.5b04802.
- [91] P. K. Diwakar, J. J. Gonzalez, S. S. Harilal, R. E. Russo, et A. Hassanein, « Ultrafast laser ablation ICP-MS: role of spot size, laser fluence, and repetition rate in signal intensity and elemental fractionation », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 29, n° 2, p. 339-346, 2014, doi: 10.1039/C3JA50315A.
- [92] S. J. M. Van Malderen, T. Van Acker, et F. Vanhaecke, « Sub-micrometer Nanosecond LA-ICP-MS Imaging at Pixel Acquisition Rates above 250 Hz via a Low-Dispersion Setup », *Anal. Chem.*, vol. 92, n° 8, p. 5756-5764, avr. 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.9b05056.
- [93] M. Guillong et D. Günther, « Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 17, n° 8, p. 831-837, 2002, doi: 10.1039/B202988J.
- [94] C. C. Garcia, H. Lindner, et K. Niemax, « Transport efficiency in femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry applying ablation cells with short and long washout times »,

- Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, n° 1, p. 13-19, janv. 2007, doi: 10.1016/j.sab.2006.11.005.
- [95] S. J. M. Van Malderen, T. Van Acker, et F. Vanhaecke, « Sub-micrometer Nanosecond LA-ICP-MS Imaging at Pixel Acquisition Rates above 250 Hz via a Low-Dispersion Setup », *Anal. Chem.*, vol. 92, n° 8, p. 5756-5764, avr. 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.9b05056.
- [96] D. Günther, H. Cousin, B. Magyar, et I. Leopold, « Calibration Studies on Dried Aerosols for Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 12, n° 2, Art. n° 2, 1997, doi: 10.1039/A604531F.
- [97] A. Hubert, F. Claverie, C. Pécheyran, et 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: Atomic Spectroscopy*, vol. 93, p. 52-60, mars 2014, doi: 10.1016/j.sab.2013.12.007.
- [98] I. Novotny, J. C. Farinas, W. Jia-liang, E. Poussel, et J.-M. Mermet, « Effect of power and carrier gas flow rate on the tolerance to water loading in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 51, n° 12, Art. n° 12, oct. 1996, doi: 10.1016/0584-8547(96)01522-4.
- [99] G. C.-Y. Chan, W. Chan, X. Mao, et R. E. Russo, « Investigation of matrix effect on dry inductively coupled plasma conditions using laser ablation sampling », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 55, n° 3, Art. n° 3, mars 2000, doi: 10.1016/S0584-8547(00)00140-3.
- [100] P. E. Walters et C. A. Barnardt, « The role of desolvation and hydrogen addition on the excitation features of the inductively coupled plasma », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 43, n° 4-5, Art. n° 4-5, janv. 1988, doi: 10.1016/0584-8547(88)80062-4.
- [101] S. E. Long et R. F. Browner, « Influence of water on conditions in the inductively coupled argon plasma », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 43, n° 12, Art. n° 12, janv. 1988, doi: 10.1016/0584-8547(88)80185-X.
- [102] J. F. Alder, R. M. Bombelka, et 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 », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 35, n° 4, Art. n° 4, janv. 1980, doi: 10.1016/0584-8547(80)80063-2.
- [103] D. Günther, « Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium–argon mixtures as aerosol carrier† Plenary Lecture », p. 6, 1999.
- [104] M. Guillong et C. A. Heinrich, « Sensitivity enhancement in laser ablation ICP-MS using small amounts of hydrogen in the carrier gas », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 12, p. 1488, 2007, doi: 10.1039/b709489b.
- [105] Y. Q. Tang et C. Trassy, « Inductively coupled plasma: the role of water in axial excitation temperatures », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 41, n° 1-2, Art. n° 1-2, janv. 1986, doi: 10.1016/0584-8547(86)80146-X.
- [106] B. L. Caughlin et M. W. Blades, « Effect of wet and dry nebulizer gas on the spatial distribution of electron density », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 42, n° 1-2, Art. n° 1-2, janv. 1987, doi: 10.1016/0584-8547(87)80076-9.
- [107] D. Beauchemin et J. M. Craig, « Investigations on mixed-gas plasmas produced by adding nitrogen to the plasma gas in ICP-MS », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 46, n° 5, p. 603-614, janv. 1991, doi: 10.1016/0584-8547(91)80064-A.

- [108] S. A. Junk, « Ancient artefacts and modern analytical techniques – Usefulness of laser ablation ICP-MS demonstrated with ancient gold coins », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 181, n° 1-4, p. 723-727, juill. 2001, doi: 10.1016/S0168-583X(01)00366-4.
- [109] J. S. Fedorowich, J. P. Richards, J. C. Jain, R. Kerrich, et J. Fan, « A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses », *Chemical Geology*, vol. 106, n° 3-4, p. 229-249, juin 1993, doi: 10.1016/0009-2541(93)90029-I.
- [110] L. Moenke-Blankenburg, T. Schumann, et J. Nölte, « Direct solid soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 9, n° 9, p. 1059-1062, 1994, doi: 10.1039/JA9940901059.
- [111] H. P. Longerich, D. Günther, et S. E. Jackson, « Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 355, n° 5-6, Art. n° 5-6, juin 1996, doi: 10.1007/s0021663550538.
- [112] W. Klemm et G. Bombach, « A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 370, n° 5, p. 641-646, juill. 2001, doi: 10.1007/s002160100848.
- [113] J. J. González, A. Fernández, X. Mao, et R. E. Russo, « Scanning vs. single spot laser ablation ($\lambda=213$ nm) inductively coupled plasma mass spectrometry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 59, n° 3, Art. n° 3, mars 2004, doi: 10.1016/j.sab.2003.12.021.
- [114] W. C. Davis, S. J. Christopher, et G. C. Turk, « Simultaneous Mass Bias and Fractionation Corrections Utilizing Isotopic Solid Standards and Laser Ablation ICPMS », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 19, p. 6389-6395, oct. 2005, doi: 10.1021/ac050872p.
- [115] A. J. Fitzpatrick, T. Kurtis Kyser, D. Chipley, et D. Beauchemin, « Fabrication of solid calibration standards by a sol-gel process and use in laser ablation ICPMS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 23, n° 2, p. 244-248, 2008, doi: 10.1039/B712366C.
- [116] M. Ohata, D. Tabersky, R. Glaus, J. Koch, B. Hattendorf, et D. Günther, « Comparison of 795 nm and 265 nm femtosecond and 193 nm nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the quantitative multi-element analysis of glass materials », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 29, n° 8, p. 1345, mai 2014, doi: 10.1039/C4JA00030G.
- [117] S. Wu, V. Karius, B. C. Schmidt, K. Simon, et G. Wörner, « Comparison of Ultrafine Powder Pellet and Flux-free Fusion Glass for Bulk Analysis of Granitoids by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostand Geoanal Res*, vol. 42, n° 4, p. 575-591, déc. 2018, doi: 10.1111/ggr.12230.
- [118] S. C. Jantzi, C. L. Dutton, A. Saha, R. Masikini, et J. R. Almirall, « Novel “filter pellet” sample preparation strategy for quantitative LA-ICP-MS analysis of filter-bound sediments: a “green chemistry” alternative to sediment fingerprinting in Tanzania’s Ruvu River basin », *J Soils Sediments*, vol. 19, n° 1, p. 478-490, janv. 2019, doi: 10.1007/s11368-018-2076-2.
- [119] A. Barats, C. Pécheyran, D. Amouroux, S. Dubascoux, L. Chauvaud, et O. F. X. Donard, « Matrix-matched quantitative analysis of trace-elements in calcium carbonate shells by laser-ablation ICP-MS: application to the determination of daily scale profiles in scallop shell (*Pecten maximus*) », *Anal Bioanal Chem*, vol. 387, n° 3, p. 1131-1140, janv. 2007, doi: 10.1007/s00216-006-0954-8.
- [120] S. A. Baker, M. Bi, R. Q. Aucelio, B. W. Smith, et J. D. Winefordner, « Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 1, Art. n° 1, 1999, doi: 10.1039/a804060e.

- [121] F. Kuczelinis, J. H. Petersen, P. Weis, et N. H. Bings, « Calibration of LA-ICP-MS via standard addition using dried picoliter droplets », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 35, n° 9, p. 1922-1931, 2020, doi: 10.1039/DOJA00184H.
- [122] K. G. Heumann, « Isotope-dilution ICP-MS for trace element determination and speciation: from a reference method to a routine method? », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 378, n° 2, p. 318-329, janv. 2004, doi: 10.1007/s00216-003-2325-z.
- [123] P. Rodríguez-González, J. M. Marchante-Gayón, J. I. García Alonso, et A. Sanz-Medel, « Isotope dilution analysis for elemental speciation: a tutorial review », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, n° 2, p. 151-207, févr. 2005, doi: 10.1016/j.sab.2005.01.005.
- [124] M. Tibi et K. G. Heumann, « Multi-element trace determinations in pure alkaline earth fluoride powders by high-resolution ICP-MS using wet-chemical sample preparation and laser ablation », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 377, n° 1, Art. n° 1, sept. 2003, doi: 10.1007/s00216-003-2076-x.
- [125] B. Fernández, F. Claverie, C. Pécheyran, J. Alexis, et O. F. X. Donard, « Direct Determination of Trace Elements in Powdered Samples by In-Cell Isotope Dilution Femtosecond Laser Ablation ICPMS », *Anal. Chem.*, vol. 80, n° 18, p. 6981-6994, sept. 2008, doi: 10.1021/ac800862p.
- [126] F. Claisse et J. S. Blanchette, *Physics and chemistry of borate fusion: theory and application*. Quebec: Katanax, 2016.
- [127] C. O'Connor, M. R. Landon, et B. L. Sharp, « Absorption coefficient modified pressed powders for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 3, p. 273-282, 2007, doi: 10.1039/B612512C.
- [128] W. C. Davis, S. J. Christopher, et G. C. Turk, « Simultaneous Mass Bias and Fractionation Corrections Utilizing Isotopic Solid Standards and Laser Ablation ICPMS », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 19, p. 6389-6395, oct. 2005, doi: 10.1021/ac050872p.
- [129] L. P. Bédard, D. R. Baker, et N. Machado, « A new technique for the synthesis of geochemical reference samples for laser ablation-ICP-MS analysis of zircons », *Chemical Geology*, vol. 138, n° 1-2, p. 1-7, mai 1997, doi: 10.1016/S0009-2541(96)00169-6.
- [130] M. Pakieła, M. Wojciechowski, B. Wagner, et E. Bulska, « A novel procedure of powdered samples immobilization and multi-point calibration of LA ICP MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, n° 7, p. 1539, 2011, doi: 10.1039/c0ja00201a.
- [131] D. Garbe-Schönberg et S. Müller, « Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 29, n° 6, p. 990-1000, 2014, doi: 10.1039/C4JA00007B.
- [132] W. Zhang *et al.*, « Quantitative analysis of major and trace elements in NH₄HF₂-modified silicate rock powders by laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry », *Analytica Chimica Acta*, vol. 983, p. 149-159, août 2017, doi: 10.1016/j.aca.2017.06.039.

Chapitre 2 : Comparaison des signaux obtenus par LA-ICP-MS pour des matériaux de référence géologiques mis en forme par quatre méthodes de préparation différentes



I) Section introductive

1) Introduction, contexte et objectifs

Une problématique majeure rencontrée lors d'analyses multi-élémentaires par LA-ICP-MS réside dans la stabilité des signaux mesurés. En effet, les signaux détectés par l'ICP-MS après ablation laser sont plus fluctuants que ceux produits par nébulisation de solutions, engendrant des incertitudes de mesure plus importantes. Les fluctuations des signaux ont différentes sources dont l'hétérogénéité des échantillons mis en forme pour analyse. Il est donc indispensable de disposer d'une méthode de préparation pour laquelle des signaux aussi stables que possible sont obtenus suite à l'ablation des échantillons. C'est dans cet objectif que les signaux obtenus pour quatre méthodes de préparation faciles et rapides à mettre en œuvre ont été comparés. Les fluctuations des signaux sont liées à l'homogénéité relative des échantillons préparés selon les différentes méthodes à l'échelle des microvolumes analysés. Toutefois, les conclusions relatives à l'homogénéité des échantillons sont à nuancer, car les mécanismes d'ablation diffèrent d'une matrice à l'autre.

Différentes méthodes de préparation de l'échantillon ont été étudiées. Trois méthodes nécessitent une étape de broyage puis une étape de pastillage : mélange avec une colle liquide, mélange avec un liant organique et par procédé sol-gel. Une quatrième méthode repose sur la fusion alcaline. Les signaux obtenus pour trois matériaux de références géologiques préparés selon ces méthodes sont comparés afin de déterminer laquelle de ces méthodes de préparation est la plus adaptée. Le premier point de comparaison, qui sera détaillé dans ce chapitre, est la stabilité des signaux obtenus avec les pastilles et perles de verre.

Ces étapes de mise en forme de l'échantillon sont cependant susceptibles d'apporter des contaminations. En effet, l'atmosphère et le matériel utilisé sont des sources de contamination possibles qui peuvent impacter la mesure d'éléments présents à l'état de traces. Cette étude permet de définir si la mesure de certains éléments peut être affectée pour l'une ou l'autre des méthodes de préparation. Les teneurs de certaines de ces contaminations présentent un caractère aléatoire et sont susceptibles de varier d'une préparation à l'autre. La reproductibilité des méthodes de préparation sera donc également discutée.

Comme évoqué dans le chapitre 1, il est indispensable d'ajouter d'un étalon interne afin de corriger des fluctuations de signaux. Des masses connues d'In et de Rh ont été ajoutées pour une utilisation potentielle de ces éléments en tant qu'étalons internes. La stabilité des signaux de ces étalons internes (Rh et In) dans les préparations a donc été également étudiée. Idéalement, les signaux obtenus avec ces étalons internes sont aussi stables que ceux des éléments constitutifs des matériaux géologiques.

Le broyage avant pastillage permet d'obtenir des matériaux plus homogènes. Dans cette optique, deux matériaux de broyage distincts ont été utilisés : le carbure de tungstène (WC) et le poly-tétrafluoroéthylène (PTFE). L'avantage du PTFE est qu'il ne contient aucun élément susceptible d'apporter une contamination en éléments d'intérêt contrairement au carbure de tungstène. Cependant, l'utilisation d'un bol et de billes en carbure de tungstène, un matériau très dur, permet un broyage plus efficace que le PTFE.

Ces travaux ont été publiés dans le journal *Analytical Sciences* dans un article intitulé « *Comparison of the fluctuations of the signals measured by ICP-MS after laser ablation of powdered geological materials* ».

prepared by four methods ». Cet article est reproduit dans la section suivante avec les « *Supplementary Materials* ».

Cette étude constitue ainsi la première étape du développement d'une méthode de quantification multi-élémentaire de matériaux pulvérulents par LA-ICP-MS.

2) Synthèse des résultats présentés dans la publication

Les signaux acquis à partir de lignes d'ablation réalisées à la surface des pastilles et des perles de verre ont été comparés. Les fluctuations des signaux ont été évaluées à partir de trois grandeurs. La première est la proportion de valeurs qui sortent d'un intervalle correspondant à la moyenne du signal plus ou moins trois fois son écart-type (ou « sigma »). La seconde est l'écart-type relatif du signal, calculé pour tous les cycles de mesure effectués sur une ligne d'ablation seulement et conservés après filtrage à trois sigmas, pour chaque nucléide analysé. Cette grandeur est appelée RSD(int small). Il est considéré que le RSD(int small) est issu d'un échantillonnage rapide du signal représentant ainsi les fluctuations sur de faibles volumes d'ablation. Les surfaces ablatées correspondantes sont de 0,0019 ou 0,0037 mm² en fonction des éléments (respectivement acquis en moyenne et basse résolutions). Enfin, le dernier facteur étudié est le facteur de Fano. Dans cette étude, le facteur de Fano a été utilisé comme une estimation du rapport entre le RSD(int small) et la fluctuation purement statistique du signal par le détecteur qui peut être calculée par une loi de Poisson.

L'étude de ces trois critères montre que la fusion alcaline permet l'obtention de signaux plus stables, ce qui est interprété comme une meilleure homogénéité à l'échelle des microvolumes analysés. En effet, les valeurs des critères d'évaluation de la stabilité obtenues pour les perles de verre sont comparables à celles des verres NIST 612 et NIST 614, décrits comme très homogènes dans la littérature. Les méthodes par pastillage ne permettent pas l'obtention de signaux aussi stables. Toutefois, les poudres préparées par mélange avec une colle et par procédé sol-gel permettent d'obtenir des signaux plus stables que celles mélangées avec de l'acide vanillique. Enfin, l'utilisation de billes de broyage dures en WC permet d'obtenir de signaux moins fluctuants qu'avec un matériau plus élastique tel que le PTFE, mais présente sur certains éléments des problèmes de contamination. Une exception notable est le protocole basé sur l'utilisation de l'acide vanillique en tant que liant, pour lequel cette tendance n'est pas observée. Il est également constaté qu'une « limite » de RSD(int small) est atteinte pour les signaux suffisamment intenses pour certaines méthodes de préparation. En effet, les RSD(int small) ne semblent plus diminuer significativement à partir d'environ 10³ coups enregistrés sur la durée de l'analyse. Au-delà de ce, l'incertitude statistique de mesure n'est plus prépondérante par rapport aux autres sources d'erreur.

Par ailleurs, les RSD(int small) des signaux Rh et In sont similaires à ceux des nucléides naturellement présents dans les échantillons et pour lesquels l'intensité de signal est du même ordre de grandeur. La répartition des éléments ajoutés sous forme liquide est donc similaire à la répartition des éléments présents dans les poudres. Ainsi, du strict point de vue de la fluctuation des signaux correspondants, le Rh et l'In pourraient potentiellement être utilisés en tant qu'étalons internes pour réaliser des quantifications.

Enfin, afin d'estimer la reproductibilité des méthodes de préparation, une autre grandeur appelée RSD(ext) a été définie. Elle correspond aux variations du signal entre plusieurs préparations supposées identiques. Cet RSD a ensuite été comparé au RSD(int large). Dérivé directement du RSD(int small), du RSD(int large)

correspond à l'intégration du signal sur une plus longue durée, calculé à partir de cinq répétitions. Le RSD(int large) correspond ainsi des volumes d'ablation nettement plus importants que le RSD(int small). Les volumes ablatés sont de 0,0338 ou 0,0380 mm² en fonction des éléments. Le RSD(int large) est en toute logique plus faible que le RSD(int small), car le temps d'intégration du signal est plus grand dans le cas du RSD(int large). Le temps d'intégration élevé des RSD(int large) est assez proche de celui du RSD(ext), avec « seulement » un facteur 5 d'écart. De plus, nous avons vu que le RSD ne dépend pratiquement plus du nombre de coups enregistré au-delà d'un seuil donné. En conséquence, si la méthode de préparation est reproductible pour un élément donné, les RSD(ext) et RSD(int large) pour cet élément devraient être comparables. Inversement, si la reproductibilité externe est nettement moins bonne que la reproductibilité interne pour un nucléide donné, alors la méthode ne peut pas être considérée comme reproductible pour ce nucléide.

Les résultats montrent que certaines méthodes sont reproductibles pour la quasi-totalité des éléments chimiques étudiés. Il apparaît en effet que le RSD(ext) est nettement supérieure à le RSD(int large) seulement pour un très petit nombre d'éléments et pour chacun de ces éléments, seulement pour certains modes de préparation. Pour ce nombre très réduit d'éléments, la méthode de préparation concernée ne peut pas être considérée comme reproductible. Dans la majorité des cas, une explication a été proposée :

- Le Fe et Cr sont issus de l'acier de la presse mise en œuvre pour le pastillage,
- Le W et le Co proviennent du carbure de tungstène utilisé pour le broyage,
- Le Mo est une impureté dans les produits chimiques utilisés dans le cas du protocole par mélange avec une colle
- L'Au est issu d'une contamination par les creusets utilisés pour la fusion alcaline.

3) Conclusions et perspectives

L'étude présentée dans ce chapitre permet de confirmer que des signaux plus stables sont obtenus par ablation de perles de verre que par ablation de pastilles. La stabilité du signal est améliorée lorsque l'étape de broyage est effectuée avec des matériaux plus durs (WC) pour deux des trois méthodes par pastillage. Des valeurs limites de RSD(int small) ont été observées à partir de 10³ coups et correspondent à la fluctuation de signal minimale atteinte. Ces valeurs diffèrent d'une méthode à l'autre. Le RSD limite atteint 14 % pour les perles de verre (similaire aux verres NIST) et 18 et 21 % pour les méthodes par procédé sol-gel et mélange avec une colle avec broyage au WC respectivement, dans les conditions analytiques utilisées. Les valeurs limites des RSD ne sont pas données pour les autres méthodes en raison de la forte dispersion des RSD(int small). De plus, il est important de préciser que les RSD dépendent de la méthode d'acquisition et du temps d'intégration du signal. En effet, plus un échantillonnage rapide du signal est effectué et plus les RSD sont élevés. En convertissant les RSD(int small) en RSE (RSD divisé par la racine carrée du nombre de mesures), utilisés dans les calculs d'incertitudes sur les concentrations mesurées dans les chapitres 3, 4, 5 et 6, ces valeurs limites sont compatibles avec les besoins analytiques exprimés par les Orano Mines et le CEA/DAM (incertitudes relatives inférieures à 20 % à k=2). Toutefois, les autres sources d'erreur (essentiellement sur les étalonnages interne et externe) seront également à considérer. En ce qui concerne l'étalonnage interne, les fluctuations des signaux d'éléments ajoutés (In, Rh) sont comparables à celles des éléments constitutifs des échantillons. Toutefois, cela ne permet pas d'affirmer à ce stade qu'ils puissent

jouer le rôle d'étalons internes, car leurs concentrations dans les préparations n'ont pas été mesurées. En conclusion, pour toutes les méthodes de préparation présentées, les reproductibilités internes et externes sont jugées satisfaisantes pour la majorité des éléments étudiés. En effet, des contaminations n'ont été observées que pour un nombre très restreint d'éléments. Ces contaminations sont majoritairement dues au matériel utilisé.

Une première perspective pour ce travail serait de vérifier les conclusions obtenues avec les autres matériaux d'intérêt pour les deux entités parties prenantes dans la thèse (résines, concentrés miniers d'uranium, etc.). Deuxièmement, il serait intéressant d'approfondir ce travail en étudiant d'autres méthodes de préparation comme le frittage, le pastillage d'échantillons nanométriques et le pastillage après dissolution partielle au NH_4HF_2 . En effet, la littérature laisse à penser que des échantillons plus homogènes que les pastilles préparées au cours de ce travail de thèse pourraient être obtenus avec ces méthodes. Toutefois, ces méthodes requièrent des instruments spécifiques et n'ont pas pu être testées dans le cadre de cette thèse. Enfin, l'étape de broyage pourrait être améliorée en optimisant les durées de broyage et en utilisant d'autres matériaux de broyage (ZrO et agate par exemple).

II) Publication : *Comparison of the fluctuations of the signals measured by ICP-MS after laser ablation of powdered geological materials prepared by four methods*

Michaël Susset¹, Axelle Leduc--Gauthier¹, Anne-Claire Humbert¹, Fabien Pointurier¹, Christophe Pécheyran²

¹CEA, DAM, DIF, F-91297, Arpajon, France.

²Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Avenue de l'Université, 64012 PAU cedex, France.

1) Abstract

Sample preparation is a crucial point for quantitative multi-elemental analyzes by LA-ICP-MS of powdered geological materials. Four different methods are compared in this study with respect to signal stability and intensity: the preparation of glass beads (GlassB) by alkaline fusion method and three grinding and pelletizing methods relying on the use of an organic binder (VanBind, vanillic acid), an adhesive binder (MixGlue, methyl methacrylate) and a sol-gel process for glass formation (SolGel, chemical reaction of tetraethoxysilane) respectively.

Sixty elements were analyzed by means of a ns-UV (213 nm) laser ablation system coupled to a single collector sector field ICP-MS with a low or medium mass resolution. Signal stability was found to strongly depends on the sample homogeneity provided by the preparation method.

These methods were applied to three geological standard materials (CRM). The following criteria were used to evaluate and compare the methods: (1) proportion of the measurement cycles which are above a given signal intensity threshold (defined here as signal average ± 3 times the standard deviation), (2) signal stability of the analyzed nuclides (internal precision estimated by the relative standard deviations on raw count rates), (3) signal stability of the internal standards added to the samples, (4) external precision estimated by the relative standard deviation over five preparations for each geological CRM.

For the majority of the analyzed elements, signals measured for samples prepared with the four methods are reproducible. Specific contamination in one or several elements (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Au and Bi) was observed depending on the sample preparation method.

In addition, compared to grinding made with PTFE material, grinding performed with tungsten carbide material was found to produce better homogeneity especially for the sol-gel and mixing with glue protocols, although some metallic contamination (W and Co) was observed.

Thanks to the suppression of grain effects by alkaline melting, the glass bead method systematically provided signal stability and percentage of "over the threshold" close to those of the NIST glasses. This may be explained by the preparation of more homogeneous samples by alkaline melting. Finally, the described methods were found to be reproducible for the majority of the analyzed elements.

Keywords: LA-ICP-MS; sample preparation; homogeneity of the samples; geological samples; glass bead; pellet

2) Introduction

The coupling between a laser ablation device and ICP systems has been implemented many times for specific applications such as the analysis of geological samples [1–15], the analysis of elemental impurities for the nuclear industry [16–18], archaeological studies [19], [20], etc.

For measurement of elemental composition of heterogeneous samples, the shaping of powdered materials before analysis by LA-ICP-MS is essential to avoid dust particle dissemination into the laboratory and to homogenize the samples. In the specific case of the analysis of nuclear materials, it is of uttermost importance to avoid losing particles within the ablation cell or in the facility. Various methods have been described in the literature: formation of glass beads by alkaline fusion [1–3], [21], pelletizing with an organic binder [9], [17], [22–25], glass formation by sol-gel process [26–28], mixing with an adhesive compound [29], nano-particulate pressed powder tablets [30], [31], deposition on an adhesive surface [32], sintering [33], formation of a zinc complex [34], pelletizing after NH_4HF_2 digestion [35].

Many authors use the fluctuations of the LA-ICP-MS signals to estimate the homogeneity of the aerosol and consider that homogeneity of the LA aerosol is related to the homogeneity of the sample [1], [3], [6], [8], [12], [22], [24], [28], [29], [36–40]. Baker *et al.* [5] reported that the sudden increases in signal intensities they observed (referred to as “spikes”) may be due to heterogeneities in the sample. The theoretical advantage of using LA-ICP-MS to evaluate sample homogeneity is to provide potentially both information on the homogeneity of the aerosol and elemental composition of the sample. The fluctuations sources of the signal are depending on laser ablation parameters and sensitivity of the spectrometer, so the signal fluctuations reported in the literature could not be compared easily between articles. Very few studies deal with the comparison of different sample preparation methods.

Jantzi *et al.* [32] compared tape mounting (deposition onto an adhesive tape) versus pelletizing for LIBS and LA-ICP-MS analysis and concluded that the tape mounting method gives similar or lower relative standard deviations (RSD) of the signals than the pellets (non-milled soil samples).

Wu *et al.* compared ultrafine pellets versus flux-free fusion glasses [36] and concluded that the homogeneity of fusion glass (50 μm spot size) is better than the ultrafine powder pellets (90 μm spot size).

Jochum *et al.* [31] demonstrated that the reproducibility of measurements obtained with nano-particulate pressed powder pellets was lower by a factor 2-3 compared to “original powder pellets”.

O'Connor *et al.* [24] compared different kinds of pellets: with vanillic acid (i.e., poly(vinyl alcohol)) as binder or without binder. The use of the vanillic acid allowed obtaining more stable signals compared to the others discussed methods. In addition, compared to nicotinic acid and pyrazinoic acid, other chromophore binders, the use of the vanillic acid resulted in an increase of the sensitivity.

Peters and Pettke [41] compared seven binders: polyvinyl alcohol, nicotinic acid, pyrazinoic acid, graphite, collagen hydrolyzate, microcrystalline cellulose and vanillic acid. These last two binders produced the most mechanically stable pellets, whose analysis by LA-ICP-MS produced the smallest measurements uncertainties and the best measurement repeatability.

Our final objective is to carry out quantitative elemental analysis by means of LA-ICP-MS. To achieve this goal, signals must be as stable as possible and the very small mass of material sampled by laser ablation (typically in the ng to μg range) must be representative of the original material, which implies that the

sample submitted for analysis is sufficiently homogenous. Moreover, the chosen method must allow the addition of one or several internal standards homogeneously distributed in the sample in order to correct for variations in the sensitivity of the LA-ICP-MS signals. These signal variations originated from all the analytical steps, i.e., laser sampling, aerosol transport, particle atomization in the ICP, ionization and ion extraction, focusing and detection. Moreover, the sample preparation must be reproducible and thus lead to similar sensitivity and stability between different samples prepared from the same material.

In this article, four preparation methods were applied to three powdered geological certified reference materials (CRM), certified for concentrations of several chemical elements of various abundances (from ng/g to percent). These four methods are: (1) mixing with a glue (MixGlue), (2) mixing with an organic binder (VanBind), (3) glass formation by sol-gel process (SolGel), and (4) glass beads (GlassB) formation by alkaline melting. For the first three methods, the samples must be grinded and pelletized. Grinding were carried out either with PTFE material or tungsten carbide (WC) material.

The aims of this work are to compare the preparation methods according to the four following criteria: (1) the number of measurement cycles for which sharp increases in intensity above a given threshold are detected, (2) internal precision of the raw signals for the 58 nuclides of interest, (3) the internal precision of the raw signals for the two internal standards added to the materials, and (4) the external precision of the sample for the 60 measured nuclides (reproducibility of the preparation protocols).

To our knowledge, this is the first time that a comprehensive comparison of as much sample preparation methods of powdered materials for multi-elemental LA-ICP-MS analysis is reported. Indeed, previous publications on the same topic turned on comparisons between at most two preparation methods.

3) Material and methods

a) Instrumentation

Analyzes were performed with an Element XR ICP-MS (Thermo Fischer Scientific, Bremen, Germany). The instrument configuration is a double-focusing Nier-Johnson geometry sector field. The instrument is equipped with the so-called jet interface, which consists of a high-performance interface pump, a Ni 'H' skimmer cone and a Ni sampler cone. Settings are described in Table 3. The introduction system consists of a cyclonic spray chamber, a micro-nebulizer (PFA, 100 $\mu\text{L}/\text{min}$) operated in self-aspiration mode to nebulize a 2 % HNO_3 solution.

A Teledyne CETAC (Omaha NE, United States) LSX-213-G2+ nanosecond laser ablation system operating at 213 nm was used. The instrumental parameters were optimized to minimize both the signal fluctuation and the elemental fractionation (U/Th ratio) and to increase the signal intensity. Analytical parameters are reported in Table 3. Fluences of 15 J/cm^2 , 14 J/cm^2 , 13 J/cm^2 , and 11 J/cm^2 were applied to the glass beads, the mixing with glue, the sol-gel technique and the mixing with an organic binder, respectively. The ablations were performed as straight lines.

Solid and liquid aerosols were mixed just before their injection in the ICP-MS system thanks to a T-shape glass connection piece.

Table 3: Settings of the ICP-MS and the ablation laser system.

<i>ICP-MS settings</i>		<i>Laser ablation settings</i>	
Nebulizer	PFA, 100 µL/min	Ablation cell	HelEx
Nebulization chamber	Cyclonic glass expansion spray chamber	Wavelength	213 nm
Cool gas (Ar)	16 L/min	Gas (He)	0.8 L/min
Auxiliary gas (Ar)	≈ 0.75 L/min	Spot diameter	100 µm
Sample gas (Ar)	≈ 0.70 L/min	Scan speed	10 µm/s
Cones	Ni 'H' skimmer cone Ni sampler cone	Frequency	20 Hz
		Fluence	15, 14, 13 and 11 J/cm ^{2*}

*: for the glass bead, the mixing with glue method, the mixing with vanillic acid method and the sol-gel process, respectively.

All the grindings described in the sample preparation part were carried out with a MM400 mill (Retsch, The Netherlands). The press used is an Atlas manual 15T hydraulic press (Specac, Orpington, United Kingdom).

b) Certified reference materials

Three CRM of different geological origins and matrices available in the laboratory, referred to as “geostandards”, were analyzed: (1) GS-N, a granite (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS, France), (2) NCS DC73301, an undefined mineral (China National Analysis Center for Iron and Steel, China), (3) ZW-C, a zinnwaldite (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS, France). These materials were chosen because their concentrations in many elements were certified.

The NIST 612 and 614 glasses (National Institute of Standards & Technology, USA) CRMs were also analyzed [42], [43].

c) Acquisition parameters and ablation scheme

LA-ICP-MS signals corresponding to 56 elements of interest for the laboratory were measured. For some of these elements, signals of two nuclides were recorded, a total of 61 nuclides were measured.

Signals of 40 nuclides (corresponding to 37 different elements) were acquired in the low-resolution (LR) mode ($R = 300$): ⁹Be, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹³Nb, ^{95,97}Mo, ¹⁰³Rh, ¹⁰⁷Ag, ¹¹¹Cd, ¹¹⁵In, ¹¹⁸Sn, ¹²¹Sb, ¹²⁵Te, ^{137,138}Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁷⁸Hf, ¹⁸¹Ta, ¹⁸²W, ¹⁹⁷Au, ²⁰⁵Tl, ^{206,208}Pb, ²⁰⁹Bi, ²³²Th and ²³⁸U. Signals of 21 nuclides (corresponding to 19 elements) were measured in the medium resolution (MR) mode ($R = 4000$) in order to remove potential polyatomic interferences: ²⁴Mg, ²⁷Al, ⁴⁴Ca, ⁴⁵Sc, ⁴⁷Ti, ⁵¹V, ^{52,53}Cr, ⁵⁵Mn, ^{56,57}Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁶⁹Ga, ⁷²Ge, ⁷⁵As, ⁷⁷Se, ¹⁰³Rh and ¹¹⁵In.

Short dwell times were chosen to capture the signal variability. It should be mentioned that the hysteresis of the magnetic field significantly increases the total duration of the measurement when it is highly

fractionated in a large number of cycles with short dwell times (poorer useful duty cycle). The total analysis time for an ablation line is 7.7 minutes, including 150 measurements of 15 ms per nuclide in the LR mode (peak defined by three points) and 45 measurements of 360 ms per nuclide in the MR mode. However, in the MR mode, the real measurement time is 30 ms as only 10 % of the peak width (the three points the closest to the peak center) are considered. The three geostandard samples prepared according to the four methods described below were then ablated according to lines of 0.46 mm² (4.6 mm × 0.1 mm) in triplicate.

As described before, RSD will depend on the acquisition parameters, for this study, short analysis times have been selected to have a fast sampling of the signal despite an enhancement of the RSD measured.

In addition, to provide a visual examination of the signal fluctuations, 2D mappings were carried out using an in-house method in LR mode for the following nuclides: ⁴⁷Ti, ⁵¹V, ⁵³Cr, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹⁵Mo, ¹⁰³Rh, ¹¹¹Cd, ¹¹⁵In, ¹³⁸Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁸²W, ²⁰⁶Pb, ²³²Th and ²³⁸U. The scan speed of the laser has been adapted (19.2 μm/s) together with the line spacing and signal acquisition speed to have one measurement of each nuclide every 20 μm (square pixels) on a total 1.75 mm × 3.5 mm surface.

d) Preparation methods

Four methods previously described in the literature and suitable for the preparation of powdery samples were selected. These methods should allow synthesis of sufficiently homogeneous, mechanically robust samples, should be stable for long-term storage and easy to implement in the laboratory. In addition, they should allow the introduction of internal standards and require only commonly available laboratory reagents and equipment, including binders or other compounds.

i) Grinding step

Three of the four preparation methods (MixGlue, VanBind and SolGel, see below) required a mixing and grinding step followed by pelletizing.

Two materials were used for the milling balls:

- Teflon coated balls with an iron core and PTFE bowl: despite a lower milling efficiency, they were chosen because PTFE does not lead to contamination in elements of interest (Cr, Zr, Si, Co, Fe, etc.), contrary to metallic balls and bowls. Mixing-grinding conditions were: 10 minutes at 30 Hz in a 25 mL PTFE bowl with a 10 mm diameter iron core coated by Teflon.
- Tungsten Carbide (WC) was selected to ensure a more efficient grinding. Mixing-grinding conditions were: 10 minutes at 30 Hz in a 10 mL WC bowl with 20 WC balls of 5 mm diameter.

It should be mentioned that longer milling process, either with PTFE or WC balls, did not significantly decrease the size distribution. The pelletizing step was strictly identical for the MixGlue and SolGel methods, i.e., 120 mg of each mixture was pelletized under 4 tons of pressure for 3 minutes to form pellets of 6 mm diameter (side opening mold, Euro Labo). In the case of the VanBind preparation method, 120 mg of the

obtained powder was pressed under 2 tons for 3 minutes to form a 5 mm diameter pellet (evacuable pellet dies, Specac).

ii) Method 1: Preparation with mixed glue (MixGlue)

Klemm and Bombach [29] reported a simple preparation which consists in mixing the powdered sample with a glue (methyl methacrylate). The same glue as Klemm and Bombach was used. However, the method of Klemm and Bombach was slightly modified (addition of a small amount of ammonium nitrate, drying in an oven before pelletizing). 2 mL of methyl methacrylate (99 % purity, Acros Organics) in 18 mL of acetone were mixed with 129 μ L of In (with 2 % of HNO₃) and Rh (with 5 % of HCl) at about 1 g/L. 500 mg of sample were mixed with 50 mg of ammonium nitrate (99 % purity, Merck). These two compounds were mixed using the lateral mechanical agitation provided by the mill without balls. Mechanical stability of the sample was ensured by oxidization through the addition of ammonium nitrate. 1 mL of the diluted methyl methacrylate solution was added to this powder and the whole was stirred for one hour with the grinder without grinding balls. The mixture was then placed in an oven at 95 °C overnight. The dry agglomerated powder recovered was then mixed, ground and pelletized as previously described.

iii) Method 2: Preparation by compression into pellets with an organic binder (VanBind)

Vanillic acid was previously used by O'Connor *et al.* [24]. Their protocol was slightly modified (addition of Rh and In in liquid form). 120 mg of solid vanillic acid (98 % purity, Merck) and 180 mg of geostandard material were mixed. Then, 430 μ L of an internal standard solution of In and Rh at 7 mg/L in ultrapure water (18.2 MOhm, Millipore), with 0.035 % of HCl and 0.014 % of HNO₃, were added. Note that this solution contained trace amounts of HCl and HNO₃ due to dilution of the stock solutions. The whole was mixed for 10 minutes at 30 Hz and the mixture was then placed in the oven overnight at 110 °C. The dry powder was then mixed, ground and pelletized as previously described.

iv) Method 3: Preparation by means of the sol-gel method (SolGel)

The method implemented in this work is the one described by Hubová *et al.* [26] for the preparation of agricultural soil samples for analysis by LA-ICP-AES. Again, this protocol was modified (addition of a small amount of ammonium nitrate).

300 mg of sample were weighed into a 2 mL tube with a rounded bottom. 50 mg of ammonium nitrate (99 % purity, Merck) were added and mixed to the sample using the mill used without balls at 30 Hz for one hour. Meanwhile, the following mixture was prepared: TEOS (99.999 + % purity tetraethoxysilane, Si(OC₂H₅)₄, Alfa Aesar), absolute ethanol (VWR), ultrapure water spiked with 10.5 μ L of a 1 g/L of In (with 2 % of HNO₃) and Rh (with 5 % of HCl) in the proportions 3: 6: 2 (v: v; 0.75 mL/1.5 mL/0.5 mL). At the end of the mixing, the powder was added to the prepared liquid mixture. The mixture was heated and stirred in a sonication bath at 75 °C for 1.5 hours. 1 mL of water was added to the mixture after 20 minutes of sonication to avoid dehydration. The whole was then placed overnight in the oven at 110 °C. The dry powder was then mixed, ground and pelletized as previously described.

v) Method 4: Preparation of the glass beads (GlassB)

The glass beads were prepared with a Katanax X-Fluxer X-600. The sample and all the chemicals were weighed, mixed and fused at 1055 °C in platinum crucibles (95 % Pt and 5 % Au).

0.75 g of sample and 0.5 g of ammonium nitrate (98 % purity, VWR) were mixed manually and placed in a crucible. Then, 190 µL of a solution of 0.1 g/L In and Rh, 2 g of lithium metaborate (LiBO₄, ultrapure quality, SCP Science), 0.5 g of lithium bromide (LiBr, 99 % purity, Merck) and 5.5 g of lithium tetraborate (Li₂B₄O₇, ultrapure quality, SCP Science) were added.

The crucibles were then introduced into the furnace. The temperature program was as follows: (1) 5 minutes at 500 °C, (2) increase of the temperature to 1055 °C, (3) pendulum stirring with an inclination of 25° for 10 minutes, (4) a more intensive stirring with an inclination of 30° for 1 minute, (5) removal of the samples from the furnace and immediate transfer into the glass bead cups, (6) 5 minutes cooling time outside the furnace, (7) lastly, 45 second cooling time with a fan.

The glass bead machine allows the production of six glass beads at the same time.

e) Data treatment

For some nuclides, count rates are very low, close to instrumental background. Thus, nuclides for which integrated numbers of counts are lower than 10 counts or lower than three times the average instrumental background (signal recorded only with He gas, without laser ablation) plus 3 times its standard deviation were not considered. The list of these nuclides is given in the Supplementary Information 1.

i) Signal filtering

Time resolved LA-ICP-MS signals showed high variability for all measured elements. Indeed, signal “spikes” (i.e., very sharp and very brief increase of the signals) were systematically observed during the line ablations for all the measured nuclides. This phenomenon had already been reported by many authors for line-scan LA-ICP-MS analysis of soil or sediment samples [5], [44–46]. No signal spikes are observed during background measurements between samples, so these spikes are not due to memory effects. The measurements whose count rates were too far from the average count rates were regarded here as outliers and removed. For that, an outlier rejection treatment was implemented. More precisely, a measurement was regarded as an outlier when its count rate is above or below the average count rate ± 2 or 3 times the standard deviations (SD) over all the measurements of an ablation line. The outliers were eliminated using an iterative process that ended when no more outliers were identified.

After the removal of all the outliers, average count rates and associated standard deviations were calculated with the remaining values for each nuclide. In the following, only non-rejected values with a $3 \times \text{SD}$ filter were considered.

ii) Signal normalization

Two internal standards (^{103}Rh and ^{115}In) were added to the materials. In the current study, results obtained with the two internal standards were in very good agreement and only the ones with ^{103}Rh were presented and discussed.

iii) Sources of signal fluctuations

To compare the signal fluctuations, internal RSD were measured for each nuclide and for each sample. Internal RSDs depends on multiple factors. Laser ablation of a solid material and transmission of ablated particles in the ICP source are very complex phenomena. However, in addition to the statistical counting error, we schematically distinguish here the following factors affecting the signal fluctuations (Figure 23): (1) variation in the ICP atomization/ionization efficiency, (2) variation of the ablation efficiency (i.e., a variation of the ablated mass per laser pulse), (3) variation in the flux of ablated material introduced into the plasma (which depends on the initial-particle size distribution, the fluctuation of their transport efficiency, the laser repetition rate) and (4) the intrinsic inhomogeneity of the sample.

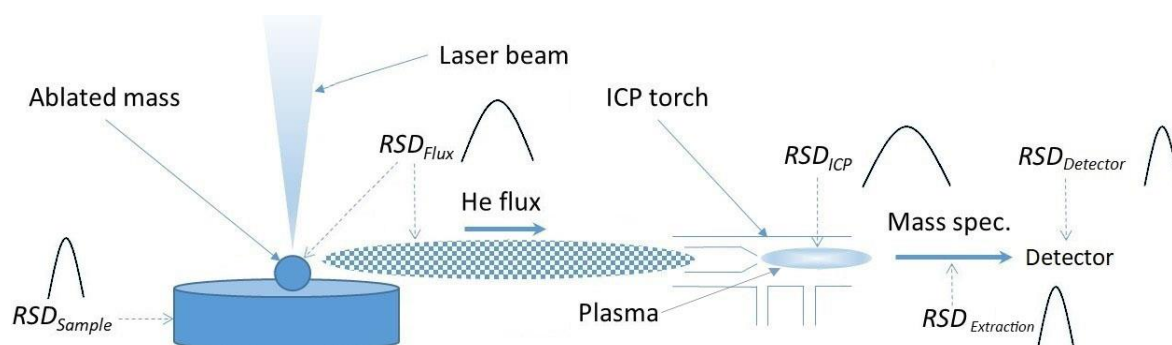


Figure 23: Schematic representation of the different sources of signal fluctuations.

Therefore, assuming all these fluctuations are independent, the internal RSD can be written as follows:

$$RSD_{internal} = f(RSD_{Sample}, RSD_{Flux}, RSD_{ICP}, RSD_{Extraction}, RSD_{Detector})$$

Where RSD_{Sample} , RSD_{Flux} , RSD_{ICP} , $RSD_{Extraction}$, $RSD_{Detector}$, are the RSD caused by variations in sample surface homogeneity, ablation efficiency, particle flux, atomization/ionization efficiency, ion extraction and statistical error of the detection respectively.

We consider here that RSD_{Flux} and RSD_{Sample} are the major source of fluctuations. Indeed, variations of the signal intensities due to the ICP energy fluctuation is expected to be relatively slow with respect to the duration of the measurement of a single sample (7.7 minutes).

iv) Internal precision (repeatability) and external precision (reproducibility)

For each measured nuclide, three types of RSDs were considered in order to compare the performance of the preparation methods: two "internal" RSDs for the intra-preparation's fluctuation at different analyzed

scales, namely RSD(int small) and RSD(int large), and one “external” RSD for the inter-preparation’s fluctuation, RSD(ext).

These two internal RSDs were calculated from data points corresponding to two spatial resolutions. The first, RSD(int small), corresponds to the surface ablated during a single acquisition point at the laser stage speed of 10 µm/s and a laser beam diameter of 100 µm. Taking into accounts the number of isotopes and acquisition parameters described above, this corresponds to approximately 0.0019 mm² in the LR mode and 0.0037 mm² in the MR mode. 150 points were then considered in LR and 45 points in MR. The second internal RSD, hereafter referred to as RSD(int large), was calculated from 5 measurement points, each corresponding to a large ablated area of approximately 0.0380 mm² in LR and 0.0338 mm² in MR. According to Neuilly, estimation of the SD is unbiased only if the number of data points is sufficiently large, in practice larger or equal to 5 [47].

“External” RSD, called RSD(ext), was calculated from five samples from the GS-N standard prepared independently by each preparation method described below. Ablated areas were estimated to be 0.29 mm² in LR and 0.17 mm² in MR.

RSD(ext) and RSD(int large) were calculated after signal normalization with the internal standard. No normalization was made for calculation of the RSD(int small), because significant increases of the RSD(int small) were observed after signal normalization. Indeed, we think that the internal standardization allows correcting efficiently the “long-term” signal variation of the instrument’s sensitivity, but not the “short-term” variations of the signal intensities evaluated by the RSD(int small). This might be due to the short-term variations of signals of the nuclides of interest and of the internal standards captured by the RSD(int small) are dominated by local heterogeneities in the samples and variations in the sampling LA process, rather than by variations of the instrumental sensitivity.

v) Comparison of the internal precision with the counting statistic error

If only random statistical errors are involved, theoretical RSD is given on average by the Poisson distribution as follows:

$$RSD_{Poisson} = \frac{1}{\sqrt{n}} \times 100$$

Where n is the average number of counts of the data points considered for the RSD calculation.

This comparison between the internal RSD and Poisson’s RSD can also be expressed mathematically by the Fano factor, which was described for the first time in 1947 [48], [49]. It represents the dispersion of a probability of Fano noise. The Fano factor, F_x of the nuclide X, is calculated as follows:

$$F_x = \frac{\sigma_{I_x}^2}{I_x} = \frac{\sigma_{I_x}^2}{\sigma_{Poisson}^2} = \frac{RSD_{I_x}^2}{RSD_{Poisson}^2}$$

Where I_x is the average of the three signal intensities and σ_{I_x} is the average of the standard deviations of the signals. For a Poisson process F_x equal to 1, the single source of error is the statistical error on counting by the detection system. If the internal RSDs are systematically higher than the Poisson’s RSDs (i.e, $F_x > 1$), then other source of errors than random counting are predominant. On the contrary, if the internal RSDs

and the Poisson's RSDs are on average reasonably close (i.e., F_x close to 1), then the random counting error is the major source of error. In other words, the Fano factor is an interesting tool to determine the relative importance of random counting error and of other sources of errors. Therefore, in the current study, RSD(int small) will be systematically compared to the Poisson's RSDs.

4) Results and discussion

a) Internal precision (repeatability) of the measurements

i) Comparison of the proportion of filtered values

The proportion of measurement cycles rejected by the $\pm 3 \times SD$ filter described above is an indicator of the signal stability. In a first step, in order to compare the proportion of rejected measurements and see their spatial distribution according to the preparation modes, a 2D mapping of a few nuclides was carried out for the four preparation methods (milling with PTFE only for the pelletizing methods). For this, the GS-N geological material was ablated. 2D images are given as examples for the GlassB and the SolGel/PTFE methods in Figure 24. The others images are given in the Supplementary Information 2. In addition, the averages' percentage of removed measurement cycles (also $\pm 3 \times SD$ filtering) are plotted for all preparation methods and geological materials (Figure 24).

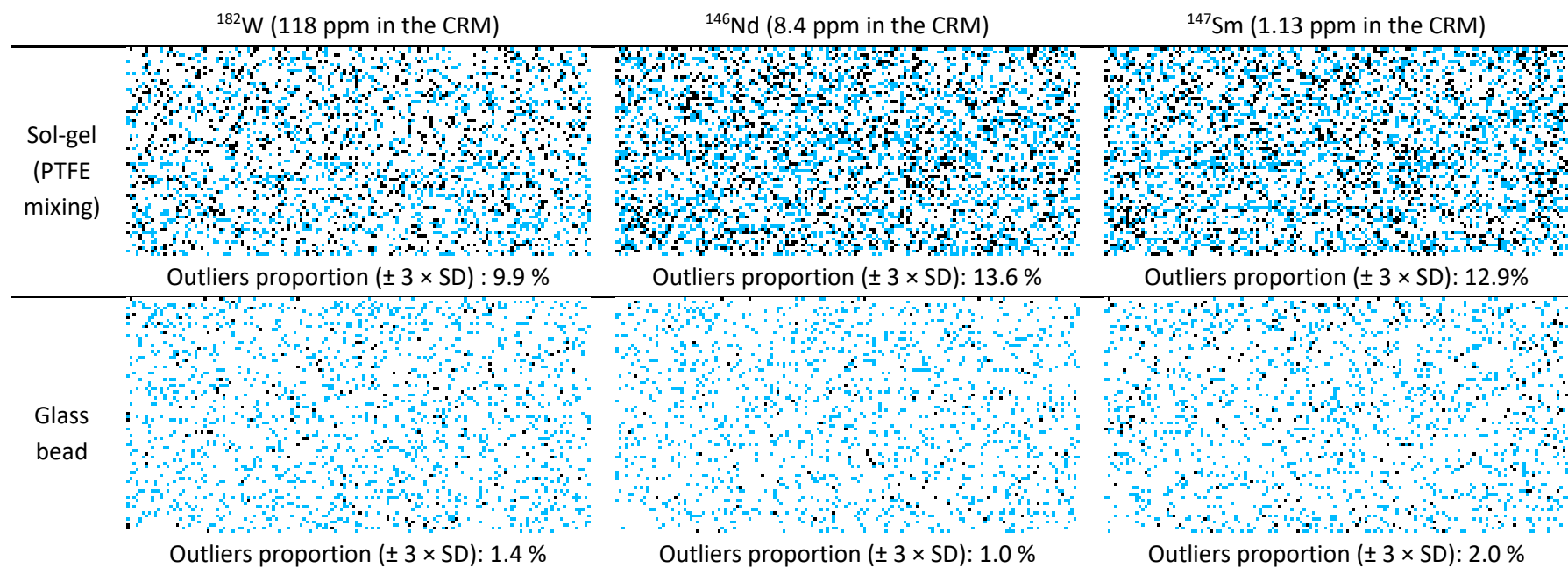


Figure 24: Typical example of LA-ICP-MS imaging of the GS-N standard (1.75 mm \times 3.5 mm) with a 20 μm resolution. Over-ranged values at $\pm 3 \times \text{SD}$ (black points) and $\pm 2 \times \text{SD}$ (blue points) are presented for two different preparation methods and for three nuclides with different concentrations.

As shown in the examples presented in Figure 24, signal spikes observed for all nuclides were randomly distributed. They are not gathered in “clusters” of an excess of intensities, which would have indicated the presence of grains larger than the ablated surface which corresponds to a measurement. Therefore, formation of the spikes is the consequence of random variations in ablation efficiency and particle transport and/or to heterogeneities smaller than the surface ablated during a measurement. In other respects, no apparent correlation was observed from these images between the signal intensity and the proportion of rejected values (Figure 24 and Supplementary Material 3).

The percentages of outliers for each sample and preparation method were compared in Figure 25. Here, the values correspond to ablated areas of 0.0019 and 0.0037 mm² in LR and MR modes, respectively.

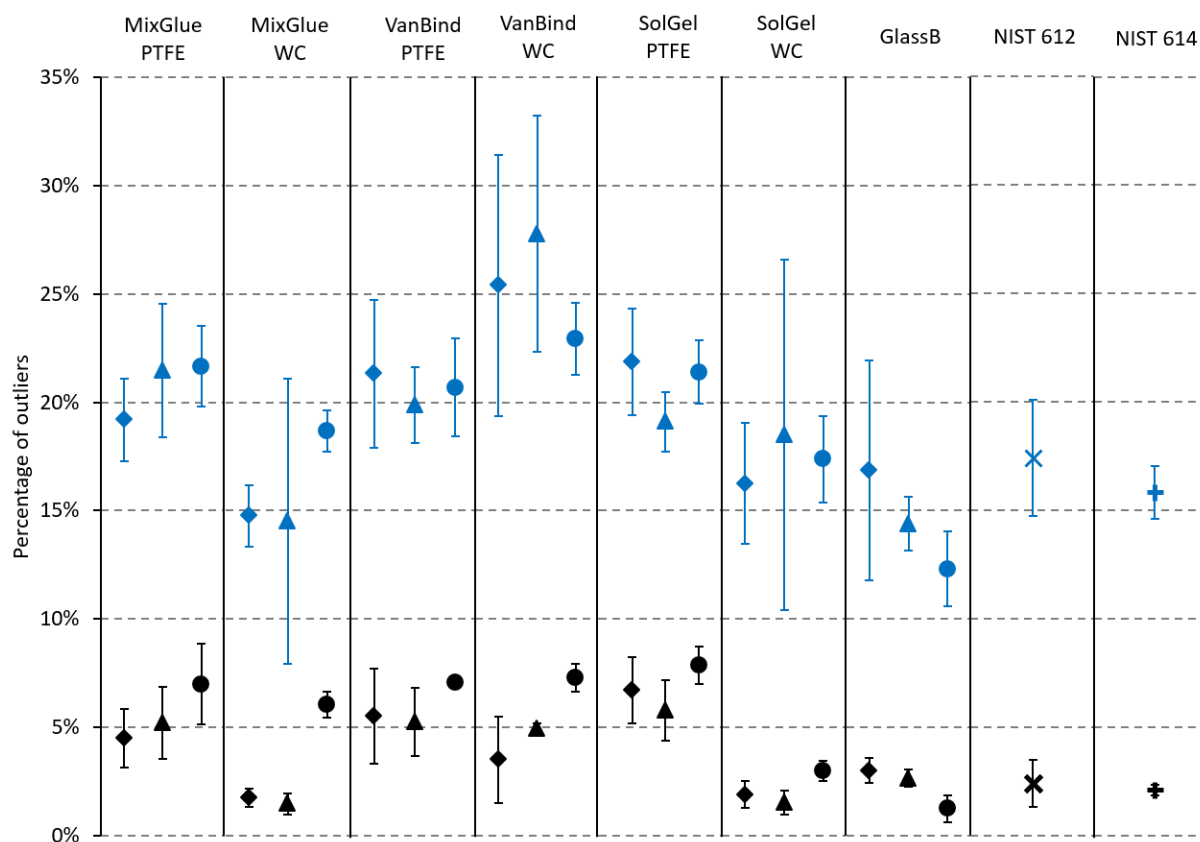


Figure 25: Comparison of the proportions of $\pm 2 \times SD$ (blue points) and $\pm 3 \times SD$ rejected values (black points) for the four preparation methods (PTFE and WC refer to the use of PTFE and WC balls during mixing/grinding process, respectively) applied to the three CRM studied (3 ablation lines). Diamonds are for GS-N, triangles for NCS DC73301 and circles for ZW-C. Rejected values on NIST glass CRM (9 lines) are also reported.

The proportions of $\pm 2 \times SD$ and $\pm 3 \times SD$ rejected values are high, well beyond the expectations of a Gaussian distribution ($\sim 2\%$ and $\sim 0.15\%$ of values higher than $\pm 2 \times SD$ and $\pm 3 \times SD$, respectively). This is consistent with high variability of the time resolved signals. Even in the case of NIST glasses that can be regarded as homogeneous materials, percentages of $\pm 2 \times SD$ and $\pm 3 \times SD$ outliers are very high, in the range of 15-20% and 1.5-3.5%, respectively. It should be mentioned that these values depend on the acquisition parameters. Indeed, increasing the acquisition time will certainly smoothen the signals. However, information related to “short-term” variations, including the proportion of filtered values, will be lost.

A measurement rejected by the $\pm 3 \times SD$ filtering may be the consequence of a local heterogeneity of concentration, a higher density of ablation particles arriving in the plasma or ablation particles larger than a “critical size”, above which the particles are not fully analyzed by the ICP-MS (incomplete atomization and ionization). The Figure 25 shows clearly that fewer outliers are observed for the GlassB and NIST glasses with respect to pellets with PTFE grinding. Percentage of outliers for GlassB are similar to the ones of NIST glasses 612 and 614. These results may be explained by the suppression of grain effects by the alkaline fusion method, whatever the material is and/or by production of smaller ablation particles. Grinding with WC balls slightly reduces the percentage of outliers compared to grinding with PTFE balls when using a $\pm 3 \times SD$ filter, at least for SolGel and MixGlue. The decrease in the percentage of $\pm 2 \times SD$ outliers allowed by WC grinding is also observed but to a lesser extent than with the $\pm 3 \times SD$ filtering. It is expected that the use of a harder milling material produces a smaller granulometry of the sample. In addition, the number of balls and the volume of the bowl (which are different between the grinding with the PTFE and the WC materials) also have an influence on the efficiency of the grinding. Therefore, acquisition of more stable signals with the grinding carried out with the WC material is not only due to the higher hardness of the material used but also to the more favorable grinding conditions (i.e. more balls and a smaller bowl). In the following, only the material nature will be mentioned, although it is understood that the grinding conditions have a strong influence. Interestingly, percentages of outliers when WC grinding was applied to SolGel and MixGlue are comparable, and even lower in some cases, than the percentages of outliers for glassy samples (NIST glasses and GlassB). However, surprisingly, grinding with WC balls does not lower the percentage of outliers in the case of VanBind, for all the three geostandards. We assume that both grinding with PTFE and WC balls leads to heterogeneities by agglomeration of vanillic acid.

ii) Evaluation of the internal precision using RSD(int small)

The RSD(int small) are plotted against the signal intensity in Figure 26 for the GS-N CRM. The same graphs are given in Supplementary Information 4 for NCS DC73301 and ZW-C. RSD(int small) for NIST glasses 612 and 614 are also plotted for comparison. Observations were similar for the three CRM.

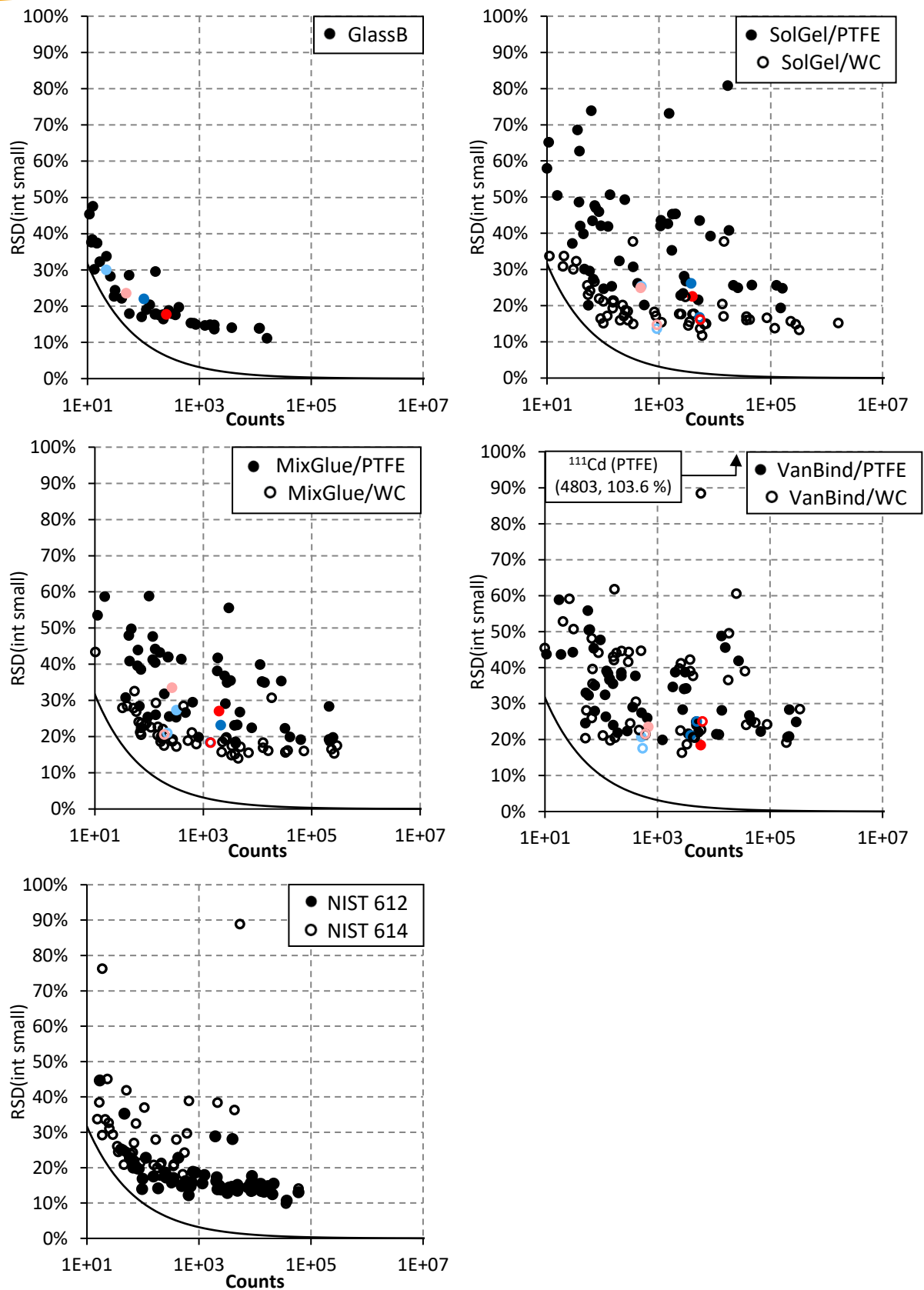


Figure 26: Averaged RSD(int small) (n = 3) as a function of count rates obtained on the GS-N geostandard material analyzed with the four preparation methods carried out in this study. Values obtained for NIST series glass are also reported. RSD(int small) was calculated from 150 measurements in LR and 45 measurements in MR for all measurements. Each point corresponds to one nuclide. The black curves represent the RSD calculated according to the Poisson's distribution. The red symbols are for In and the blue symbols for Rh. The symbols in light colors are for the MR mode and the symbols in dark color are for the LR mode.

For all of the three samples, RSD(int small) of GlassB are similar to those obtained with NIST glasses (in the range 10-15% for most nuclides with a number of counts higher than 10^3 within the conditions of these experiments). Note that RSD for the perfectly transparent NIST 614 are higher than with NIST 612 as larger particles are produced when ablating transparent glasses [50].

The RSD(int small) for MixGlue and SolGel are lower when grinding is carried out with WC beads than with PTFE, typically in the 15-20% range for count rates higher than 10^3 with WC grinding instead of 20-40% with PTFE grinding. In contrast, grinding with WC does not improve precision in the case of VanBind (most RSD(int small) are in the 20-50% range for both grinding materials). These observations are consistent with those described in the previous section. For all of the materials, the lowest RSD(int small) are obtained for GlassB, which indicates that the ion flux arriving at the detector, is more stable than for the methods that require a pelletizing step. This is certainly due to the suppression of the grain effects. However, the improvement in precision with respect to other methods is reduced when the grinding is performed with WC balls.

As shown in Figure 26, RSD(int small) are systematically higher than RSD(Poisson) for the same number of counts, which indicate that counting statistics is not the major source of error at least for average numbers of counts per measurement cycle higher than $\approx 10^3$. Besides, it seems that the RSD(int small) reach a plateau for all preparation methods. The values of the plateau, estimated by the average of RSD(int small) of all the signals higher than 10^3 counts, are 14 % for GlassB (likewise NIST 612 glass, 16 %) and 18 % for SolGel and 21 % for MixGlue with WC grinding, within the conditions of these experiments. Values of the plateau are more difficult to define for the other methods (VanBind and all methods grinding with PTFE), owing to the wide dispersion of the RSD(int small). This plateau phenomenon is caused by errors that are not linked to counting statistics, i.e., variations in the particles transport, in the ablation efficiency, in the atomization/ionization and in ion extraction efficiency.

As detailed before, these RSD values are higher than the ones reported in the literature, which in reality are relative deviation of the mean or RSE (RSD divided by the square root of the number of measurements). Here, calculated RSE are generally lower than 4 % (for signals higher than 10^3 counts) for all the sample preparation methods, and even lower than 2 % for the GlassB method.

The difference between counting statistics errors and the variability of signals resulting from the heterogeneity of preparations or the LA sampling process can also be evaluated thanks to the Fano factor. Statistical data (average, median value, etc.) about Fano factors are given in the

Table 4. Fe and Cr were discarded for the pelletizing methods (press components), W and Co when WC material was used, and elements which have a concentration found as non-reproducible were discarded (see next section). All the calculated Fano factors for all nuclides are given in the Supplementary Information 5.

Table 4: Metadata of Fano factors for each analyzed material and sample preparation method.

	Grinding material	MixGlue		VanBind		SolGel		GlassB	NIST 612	NIST 614
		PTFE	WC	PTFE	WC	PTFE	WC	-	-	-
GS-N	Average	747	448	1157	1427	885	440	27	162	109
	Min	3	2	2	2	2	1	1	2	2
	Quartile 1	19	6	15	16	16	5	2	18	4
	Median	48	21	38	53	34	20	5	46	8
	Quartile 3	352	104	364	565	288	144	18	159	17
	Max	9703	6287	18176	27735	11248	5719	231	2157	1354
NCS DC73301	Average	650	208	607	691	323	162	13		
	Min	2	1	2	2	2	1	1		
	Quartile 1	28	9	21	21	16	7	2		
	Median	62	30	53	77	48	20	4		
	Quartile 3	544	126	450	451	257	127	10		
	Max	11693	3498	9783	8507	6177	2779	149		
ZW-C	Average	979	814	744	607	694	289	135		
	Min	2	2	2	2	2	2	2		
	Quartile 1	21	19	19	15	16	9	3		
	Median	87	61	85	84	42	36	6		
	Quartile 3	432	327	455	360	262	168	21		
	Max	18670	13262	10167	8596	10901	3650	3708		

As shown in the

Table 4, the Fano factors of GlassB are close to the ones (interquartiles ranges) of the NIST 612 glass and are lower than the Fano factors of the methods that require a pelletizing step.

The higher the Fano factor, the higher the difference with the Poisson's law, and so, the higher the contribution of other sources of errors to the global RSD. Considering that the NIST 612 and 614 glasses are homogenous, their Fano factors only depend on the variations of the flux of ablation particles, the ablation efficiency, the ionization efficiency, the ion extraction and transmission efficiency. As stated before, the closeness between the Fano factors of GlassB and of the NIST glasses show that GlassB has homogeneity comparable to that of NIST 612 and 614. Methods that involve a pelletizing step have higher Fano factors compared to glasses, which is likely the consequence of a higher surface heterogeneity of the samples and a more unstable flux of ablation particles. Median Fano factors are lower when using PTFE material with the SolGel and the MixGlue protocols, compared to the other pelletizing protocols. For the VandBind method, no significant distinctions could be made between the uses of the two grinding materials. Comparable results are obtained for the $\pm 3 \times SD$ filtration study and the examination of the RSD(int small).

iii) Internal precision of signals measured for the internal standards

Homogeneity of the distribution of the internal standards within the sample is a crucial point. As they are not present within the grains, the internal standards should be homogeneously distributed between the grains and should not accumulate in some parts of the sample through a segregation process during the preparation step. Ideally, the internal precision of the measurements of the internal standards should be lower than or as close as possible to the ones of the analyzed elements with comparable counting statistics. Stability of the signal obtained for Rh and In added to the studied materials as potential internal standards is compared with the ones of the other elements with a similar signal level. If the RSD(int small) obtained for In and Rh are similar (or even lower) than the ones of the nuclides of the CRMs for a similar signal intensity level, then the internal standards are regarded as well incorporated to the sample. The RSD(int small) of In and Rh are gathered in the Table 5 for GS-N and in the Supplementary Information 6 for NCS DC73301 and ZW-C.

Table 5: Intensities and RSD(int small) of the internal standards for the GS-N material and for the different sample preparation methods.

	MixGlue				VanBind				SolGel				GlassB	
	PTFE		WC		PTFE		WC		PTFE		WC		-	
Grinding material	LR	MR	LR	MR	LR	MR	LR	MR	LR	MR	LR	MR	LR	MR
¹⁰³ Rh	11.4		11.4		9.9		10.1		18.9		18.9		2.3	
Intensity (counts)	2.1 × 10 ³	3.2 × 10 ²	1.4 × 10 ³	2.2 × 10 ²	3.9 × 10 ³	5.2 × 10 ²	5.0 × 10 ³	5.5 × 10 ²	3.8 × 10 ³	4.9 × 10 ²	5.4 × 10 ³	9.3 × 10 ²	1.0 × 10 ²	2.2 × 10 ¹
RSD(int small)	23.1%	27.3%	18.4%	20.9%	21.1%	20.6%	25.0%	17.5%	26.1%	25.3%	16.7%	13.6%	22.0%	30.0%
Sensitivity (counts/ppm)	1.8 × 10 ²	2.8 × 10 ¹	1.2 × 10 ²	1.9 × 10 ¹	4.0 × 10 ²	5.3 × 10 ¹	5.0 × 10 ²	5.4 × 10 ¹	2.0 × 10 ²	2.6 × 10 ¹	2.8 × 10 ²	4.9 × 10 ¹	4.6 × 10 ¹	9.8 × 10 ⁰
¹¹⁵ In	11.4		11.4		9.9		10.1		18.9		18.9		2.3	
Intensity (counts)	2.0 × 10 ³	2.7 × 10 ²	1.4 × 10 ³	1.9 × 10 ²	5.9 × 10 ³	6.9 × 10 ²	6.4 × 10 ³	6.1 × 10 ²	4.0 × 10 ³	4.8 × 10 ²	5.5 × 10 ³	9.3 × 10 ²	2.6 × 10 ²	5.0 × 10 ¹
RSD(int small)	27.0%	33.4%	18.3%	20.5%	18.4%	23.5%	25.0%	21.5%	22.5%	24.9%	16.1%	14.7%	17.7%	23.5%
Sensitivity (counts/ppm)	1.7 × 10 ²	2.3 × 10 ¹	1.2 × 10 ²	1.7 × 10 ¹	6.0 × 10 ²	7.0 × 10 ¹	6.3 × 10 ²	6.1 × 10 ¹	2.1 × 10 ²	2.5 × 10 ¹	2.9 × 10 ²	4.9 × 10 ¹	1.1 × 10 ²	2.1 × 10 ¹

It appears that the RSD(int small) obtained for Rh and In are close to the RSD(int small) of other signal-like nuclides for the four methods. In the case of GlassB, RSD(int small) are relatively high because of the poor counting statistics. Therefore, in such cases, the internal standards can be regarded as well incorporated. The fact that the RSD(int small) of the elements of the samples are overall higher than the ones of the internal standards for the methods which include a grinding step with PTFE balls could be explained by a lower dependence of In and Rh with respect to the CRMs granulometry. Although internal standards cannot be integrated inside the sample grains, they appear to be quite homogeneously distributed between the grains. In addition, the closeness between the RSD(int small) of the internal standards and the ones of the most homogenous nuclides shows that no significant accumulation of internal standard occurs within the material (no “grains” of internal standard). Thus, ^{115}In and ^{103}Rh can be seen as possible candidates for internal standardization for quantitative analysis or imaging.

Results in Table 5 also show that sensitivity depends on the preparation method. The VanBind method allows higher sensitivity due to the absorption of the laser by the chromophore property of the binder, as demonstrated by O'Connor *et al.* [24].

Finally, the study of internal precision based on the signal stability (filtered values, RSD(int small) and Fano factors) revealed similar characteristics between NIST glasses and GlassB. Therefore, we conclude that these materials have similar levels of homogeneity. In comparison, the pellets present a more important heterogeneity (more unstable signals) which is the consequence of the persistence of a part of the initial granulometry in the pellets. Regarding the different methods which require a pelletizing, more stable signals are obtained when using WC as grinding material and for the MixGlue and SolGel preparation methods, which may indicate a better homogeneity than for the other pelletizing protocols.

b) Reproducibility of the sample preparation methods (external precision)

Five replicates of the geostandard GS-N CRM were prepared to study the reproducibility of the method. The LA-ICP-MS analyzes were performed following the procedure described above.

In order to correct for sensitivity shift over time, signals of the nuclides of interest were normalized by the signal of ^{103}Rh used as an internal standard. So, average normalized intensity was calculated for each analyte in each replicate. Normalization was of importance here to correct for significant variations in the ICP-MS signal that occurred during the long time interval between two analyzes on the same sample (approximately 50 minutes). Then the obtained RSD(ext) was plotted as a function of the internal RSD(int large) for each nuclide and each preparation method (Figure 27 and Table 6 and detailed values in Supplementary Information 7). If RSD(ext) is lower than or close to the RSD(int large), then the inter-sample variability of the preparation method does not add significant variability to the elemental concentrations. In such cases, the method was considered as reproducible for the elements of interest for the analyzed geological materials.

Table 6: Metadata of the RSD(int large) and the RSD(ext) measured for GS-N material in the LR and MR modes for the different preparation methods. RSD are given in percentages. Average values (n=5) are those of all the nuclides.

	MixGlue				VanBind				SolGel				GlassB	
	PTFE		WC		PTFE		WC		PTFE		WC		-	
	RSD(int large)	RSD(ext)	RSD(int large)	RSD(ext)	RSD(int large)	RSD(ext)	RSD(int large)	RSD(ext)	RSD(int large)	RSD(ext)	RSD(int large)	RSD(ext)	RSD(int large)	RSD(ext)
Average	11.8	14.1	8.4	14.6	14.5	18.6	9.6	8.7	16.3	8.0	10.5	11.5	7.8	7.8
Standard deviation	3.7	17.5	3.2	19.5	4.8	17.0	3.2	5.9	4.4	5.0	5.0	11.0	4.4	9.8
Min	5.1	2.9	4.3	2.2	4.1	8.7	2.4	3.5	6.5	0.8	5.5	3.8	3.1	2.9
Quartile 1	9.8	5.9	6.1	5.7	11.1	12.4	8.2	5.4	14.0	4.1	7.9	7.6	3.8	3.5
Median	12.2	8.6	7.5	6.8	14.0	13.7	9.0	7.3	16.4	7.4	9.9	8.5	6.2	4.3
Quartile 3	14.5	10.6	10.7	11.0	17.2	17.7	10.7	10.2	18.6	9.6	11.2	10.4	12.6	7.0
Max	21.1	69.3	16.1	74.6	27.8	100.2	21.6	42.7	27.0	26.7	41.0	74.0	15.9	49.7

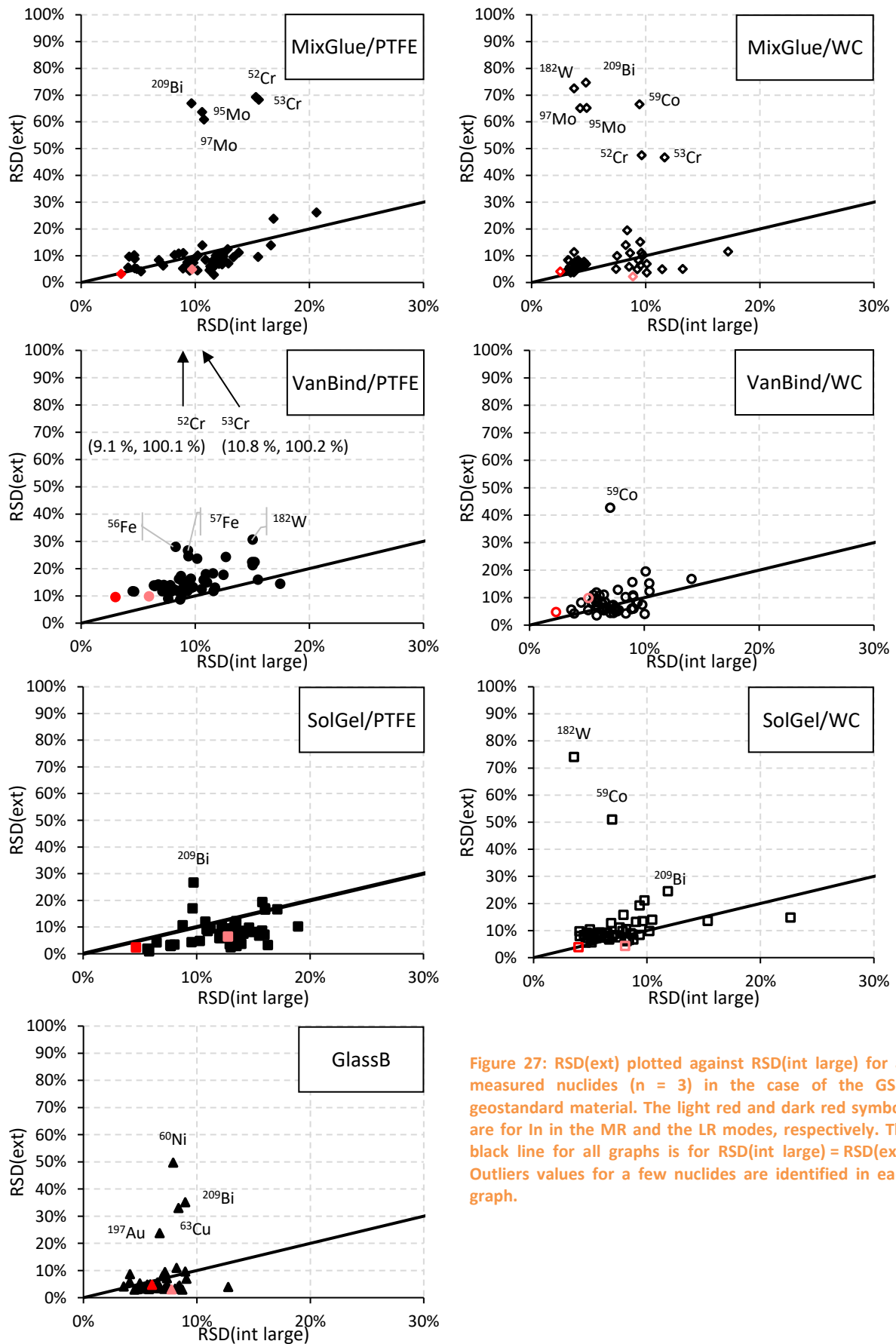


Figure 27: RSD(ext) plotted against RSD(int large) for all measured nuclides (n = 3) in the case of the GS-N geostandard material. The light red and dark red symbols are for In in the MR and the LR modes, respectively. The black line for all graphs is for $RSD(int\ large) = RSD(ext)$. Outliers values for a few nuclides are identified in each graph.

RSD(int large) are typically between 2 and 7 % (minimal values) and 16 to 41 % (maximal values) depending on the preparation methods. Variations of the RSD(ext) are even higher, between 1-9 % to 27-100 %, most likely as a result of contamination for some trace elements (see discussion below). Therefore, median RSD in the Table 6 are certainly a better indicator of reproducibility than average RSD, which may be strongly influenced by a few trace elements subject to contamination. Results show that median RSD(int large) and RSD(ext) are close for some preparation methods (MixGlue/WC, VanBind/PTFE, SolGel/WC, GlassB) whereas RSD(ext) are lower than RSD(int large) for the other methods (i.e., MixGlue/PTFE, VanBind/WC, SolGel/PTFE). This is consistent with visual examination of the graphs given in Figure 27.

In addition, considering their first and third quartiles, RSD(int large) shows a more fluctuant signal for the pellets after PTFE grinding (9.8 – 15.4 % for MixGlue and 17.1 – 22.2 % for SolGel), compared to the pellets after grinding with WC balls (9.9 – 12.8 % for MixGlue and 9.8 – 11.9 % for SolGel) and the GlassB method (12.0 – 14.3 %).

Therefore, we can conclude that the studied methods are reproducible for the majority of the analyzed nuclides, including In. However, there are exceptions for some methods.

First, the use of WC grinding material cause contamination in W and Co. The manufacturer of the WC material mentioned these contamination risks. An Au contamination is noticed for GlassB. The source of this contamination is the crucibles used for the fusion, as they contain 5% of Au.

Cr and Fe contamination are observed for some of the methods, including a pelletizing step. Actually, Fe and Cr particles have been observed on the pellet surfaces by SEM-EDS for each pelletizing protocol (Supplementary Information 8). These particles likely come from the disks of the press, which are made of a Fe-Cr alloy. By the way, none of these Fe-Cr particles were observed in the GS-N CRM before its preparation. The contamination in such particles is higher in the case of the mixing with glue because the material is firmly stuck to the metallic disks of the press mold, and therefore may snatch more particles from the disks; conversely, the SolGel is the most friable and less sticky mixture and presents lower contamination risks. It should be mentioned that the random presence of Fe-Cr particles only affects inter-preparation reproducibility in the case of Cr. Actually, due to the high proportion of Fe in the GS-N CRM ($\approx 39\,000$ ppm) the signal from the particles from the mold is nonsignificant with respect to the signal which came from the geological material. To go further in the investigations, a square surface was ablated ($\approx 1\text{ mm}^2$) and no Fe-Cr particles have been found in the ablation crater by SEM-EDS observation, which supports the hypothesis that this contamination is only on the pellet surfaces. Therefore, a pre-ablation path could avoid bias on the results. However, in a perspective of industrialization of the process, it is important to reduce the processing time. As a pre-ablation step would significantly increase the analysis time, this option was not considered in this study.

Lastly, inter-preparation measurements are not reproducible for a few elements and sample preparation methods: Cu for GlassB, Mo and Bi for MixGlue (regardless of the composition of the grinding balls) and Ni for GlassB and SolGel/WC. No explanations were found except random contaminations in these elements in the course of the preparation process. Cu and Mo are ubiquitous elements and can be observed in airborne particles in laboratory atmospheres. Mo and Bi are present only at trace levels in the GS-N CRM (1.2 and 0.18 ppm respectively against 20 ppm for Cu and 34 ppm for Ni) and are therefore vulnerable to contamination.

c) Physical considerations about the samples

First, a common drawback of the pelletizing methods is the persistence of the largest mineral grain in the mixture, which limits homogeneity of the samples. Indeed, some large mineral grains remaining on the pellet surface and were observed with the laser camera. Pellets have the advantage to have a higher sample proportion in the final preparation (77 % for MixGlue, 60 % for VanBind and 55 % for SolGel) in contrast with the glass beads (8.5 %). The low proportion of binders and reagents allow the reduction of the contamination risks by these chemical products. In addition, no high heating step is necessary to obtain the pellets ($T \leq 110$ °C) in contrast with the GlassB method (1055 °C) which conduce to the evaporation of volatile elements (As, Se, Cd, Zn and Te whose boiling temperatures are 616 °C, 685 °C, 767 °C, 907 °C and 988 °C respectively).

Advantages of the use of the vanillic acid as an organic binder were previously mentioned by O'Connor *et al.* [24] for analyzes with a 213 nm ablation laser system. Firstly, an improvement of the sensitivity due to a great absorption of the laser energy than other binders, as observed in this work. Secondly, the great absorption of the 213 nm laser energy also allows the formation of smaller ablation particles and thus reduces elemental fractionation compared to other binders.

The advantages of the SolGel method are the formation of a matrix chemically close to that of NIST glasses (SiO_2) without any high temperature heating step contrary to alkaline fusion. However, a drawback is that the pellets are not as mechanically robust as the ones prepared by means of the other methods.

Finally, the alkaline fusion to prepare glass beads has several advantages: (1) the formation of a matrix close to that of NIST glasses which could be used as standards for quantitative analyzes (glassy sample), (2) suppression of mineralogical differentiation and grain effects, (3) a longer conservation time (notably fewer risks of degradation by adsorption of water than for the pellets). In addition, it is not possible to quantify Li and B with the protocol used.

5) Conclusions

Four sample preparation methods were compared for LA-ICP-MS analyzes. This comparison shows that signals are less stable for the preparation methods that involve a pelletizing step, especially when the grinding step was performed with PTFE balls, with respect to glass beads prepared by alkaline fusion and NIST glass reference materials. The difference was strongly reduced when the grinding was performed with WC instead of PTFE, but only in the case of the MixGlue and SolGel methods. RSD(int large) were also improved when using WC grinding material, except for the VanBind method.

Signal fluctuations of the GlassB samples were comparable to the ones of the NIST glasses. Therefore, the GlassB samples may be regarded as homogeneous at the scale of the analyzed volumes by LA-ICP-MS. The poorer internal precisions observed for pellets may be due to the persistence of the "grain effect", i.e., the largest mineral grains in the pellet samples, even when grinding is carried out with WC balls. However, considering the pelletizing methods, the signal stability was improved for the SolGel and the MixGlue process when using WC material to grind the sample.

In addition, small scale RSD no longer decreased for number counts above 10^3 counts, as statistical error becomes negligible with respect to other sources of errors, here mainly due to the variations of the ablation efficiency and the homogeneity of the sample. Therefore, best RSD(int small) were typically 14 % for GlassB, 18 % for SolGel/WC and 21 % for MixGlue/WC, with the selected acquisition parameters. So, the GlassB method should be preferred regarding internal repeatability (14 %). To compare specifically the pelletizing methods, VanBind led to less homogeneous samples than MixGlue and SolGel. Besides, the use of WC material improves the signal stability for MixGlue and SolGel methods, but has no influence in the case of the VanBind method.

Addition of liquid internal standards for all of the preparation methods was regarded as efficient as RSD(int small) of these elements are close to (GlassB and grinding with WC balls) or even lower (grinding with PTFE balls) than those of most of the analyzed elements with comparable signal intensity.

Lastly, the four preparation methods were reproducible for the majority of the 59 analyzed nuclides. Lack of reproducibility was observed for some specific elements and for some specific methods (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Au and Bi) mainly because of variable contamination by materials used in the preparation process. Therefore, as a significant part of the final uncertainty budget was due to the sample heterogeneity, the preparation method must be chosen according to the requested uncertainties and the targeted elements.

A future work is the realization of quantitative analyzes so as to compare the accuracy, the precision, and the detection limits obtained with the four preparation methods applied to the same samples.

6) Acknowledgements

This work was performed with financial backing of a PhD thesis from Orano Mining and the CEA/DAM/DIF. The authors would like to express their gratitude to Valérie Granger, Mike Maury and Magali Celier (Orano Mining, CIME) for the main lines of the alkaline fusion protocol, the formation on the Katanax X-Fluxer X-600 and of their reception during the preparation of the glass beads. Authors would thank Olivier Marie (CEA, DAM/DIF) for the MEB imaging. Authors would also thanks Aurélie Diacre (CEA, DAM/DIF and LSCE/IPSL) for the laser granulometry measurements. Finally, authors express their gratitude to the two anonymous reviewers for their time and their helpful comments.

7) Supplementary informations

a) Supplementary information 1

Table 7: List of the discarded nuclides for each sample and each sample preparation

	MixGlue/PTFE	MixGlue/WC	VanBind/PTFE	VanBind/WC	SolGel/PTFE	SolGel/WC	GlassB	NIST 612	NIST 614
GS-N	^9Be , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{125}Te , ^{197}Au ^{75}As , ^{77}Se	^9Be , ^{111}Cd , ^{125}Te , ^{197}Au ^{75}As , ^{77}Se	^9Be , ^{111}Cd , ^{125}Te , ^{197}Au ^{75}As , ^{77}Se	^{111}Cd , ^{125}Te , ^{197}Au ^{72}Ge , ^{75}As , ^{77}Se	^9Be , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{125}Te , ^{197}Au ^{72}Ge , ^{75}As , ^{77}Se	^{107}Ag , ^{125}Te , ^{197}Au ^{75}As , ^{77}Se	^9Be , ^{95}Mo , ^{97}Mo , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{125}Te , ^{159}Tb , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{205}Tl ^{45}Sc , ^{53}Cr , ^{72}Ge , ^{75}As , ^{77}Se		
NCS DC73301	^{111}Cd , ^{125}Te , ^{197}Au ^{60}Ni , ^{75}As , ^{77}Se	^{111}Cd , ^{125}Te , ^{197}Au ^{75}As , ^{77}Se	^{111}Cd , ^{125}Te ^{53}Cr , ^{60}Ni , ^{75}As , ^{77}Se	^{111}Cd , ^{125}Te ^{60}Ni , ^{75}As , ^{77}Se	^9Be , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{125}Te , ^{197}Au ^{53}Cr , ^{60}Ni , ^{72}Ge , ^{75}As , ^{77}Se	^9Be , ^{111}Cd , ^{125}Te , ^{197}Au ^{72}Ge , ^{75}As , ^{77}Se	^9Be , ^{97}Mo , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{125}Te , ^{153}Eu , ^{205}Tl ^{45}Sc , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{72}Ge , ^{75}As , ^{77}Se	^{77}Se	^9Be , ^{125}Te ^{53}Cr , ^{60}Ni , ^{72}Ge , ^{75}As , ^{77}Se
ZW-C	^{111}Cd ^{77}Se	^{111}Cd ^{77}Se	^{111}Cd ^{77}Se	^{111}Cd ^{77}Se	^{111}Cd , ^{125}Te , ^{153}Eu ^{77}Se	^{111}Cd , ^{125}Te ^{77}Se	^9Be , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{125}Te , ^{153}Eu , ^{205}Tl ^{51}V , ^{53}Cr , ^{72}Ge , ^{77}Se		
In common	^{111}Cd ^{77}Se	^{111}Cd ^{77}Se	^{111}Cd ^{77}Se	^{111}Cd ^{77}Se	^{111}Cd , ^{125}Te ^{77}Se	^{125}Te ^{77}Se	^9Be , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{125}Te , ^{205}Tl ^{53}Cr , ^{72}Ge , ^{77}Se		

b) Supplementary information 2

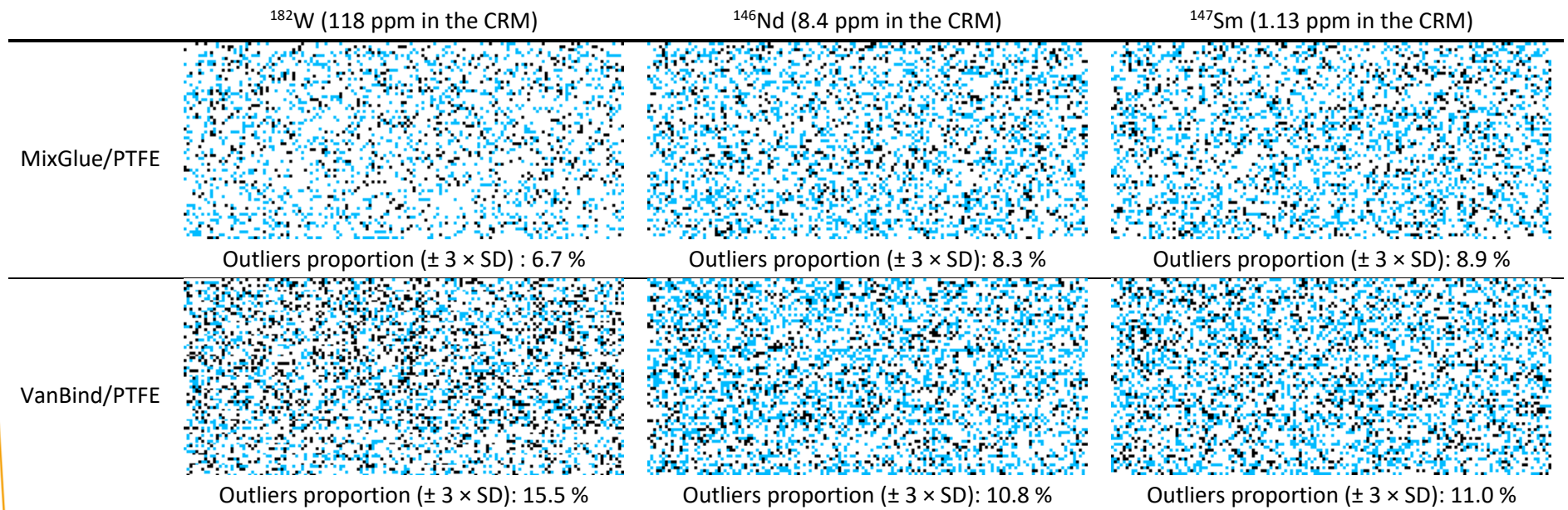


Figure 28: Typical example of LA-ICP-MS imaging of the GS-N standard (1.75 mm \times 3.5 mm) with a 20 μm -resolution. Over-ranged values at $\pm 3 \times \text{SD}$ (black points) and $\pm 2 \times \text{SD}$ (blue points) are presented for two different preparation methods and three nuclides with different concentrations

c) Supplementary information 3

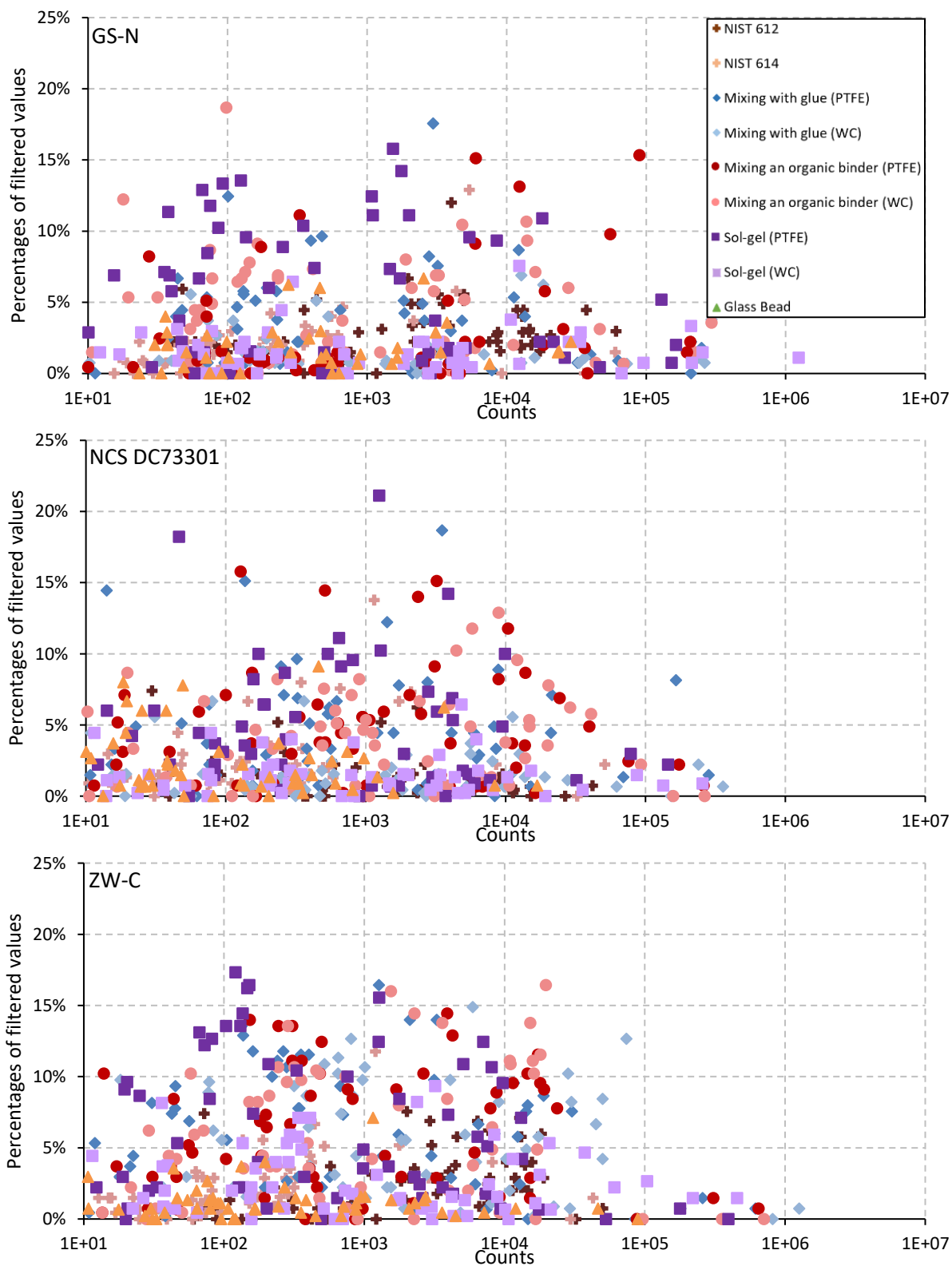
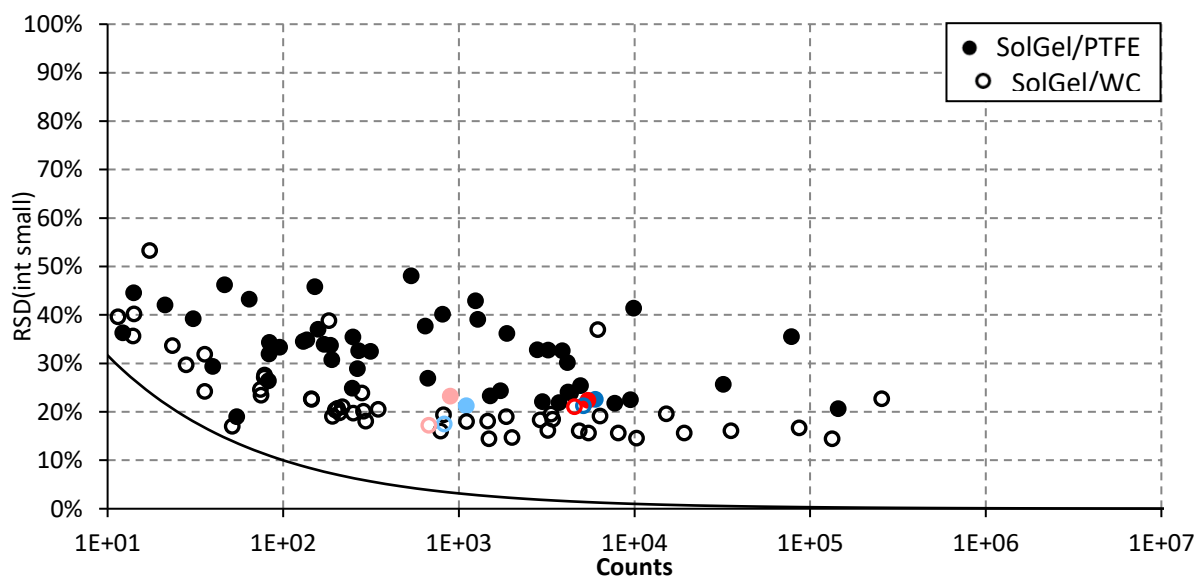
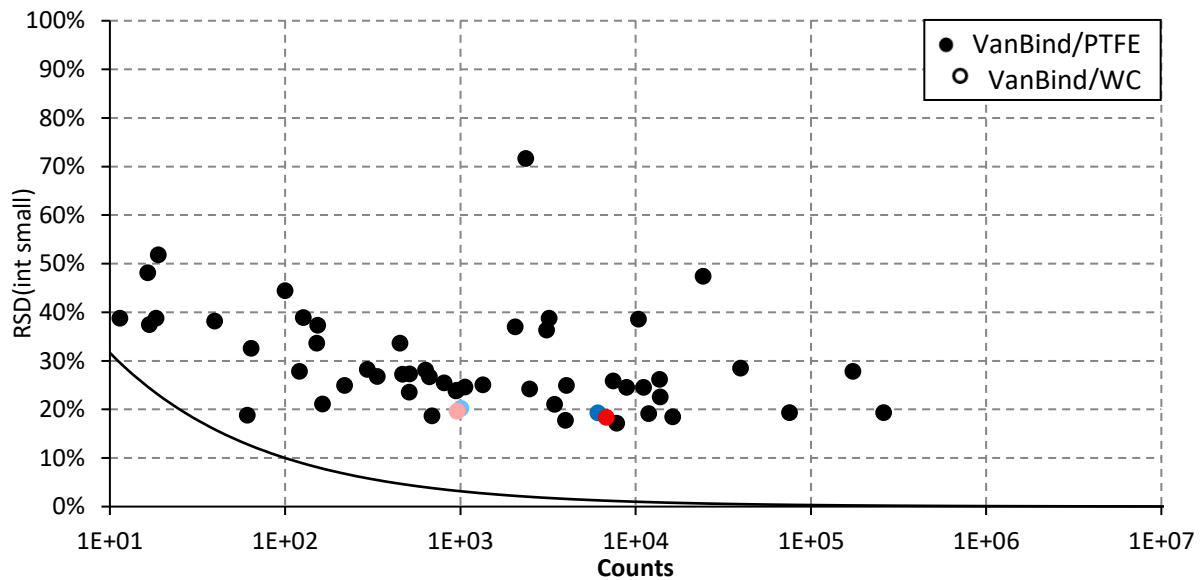
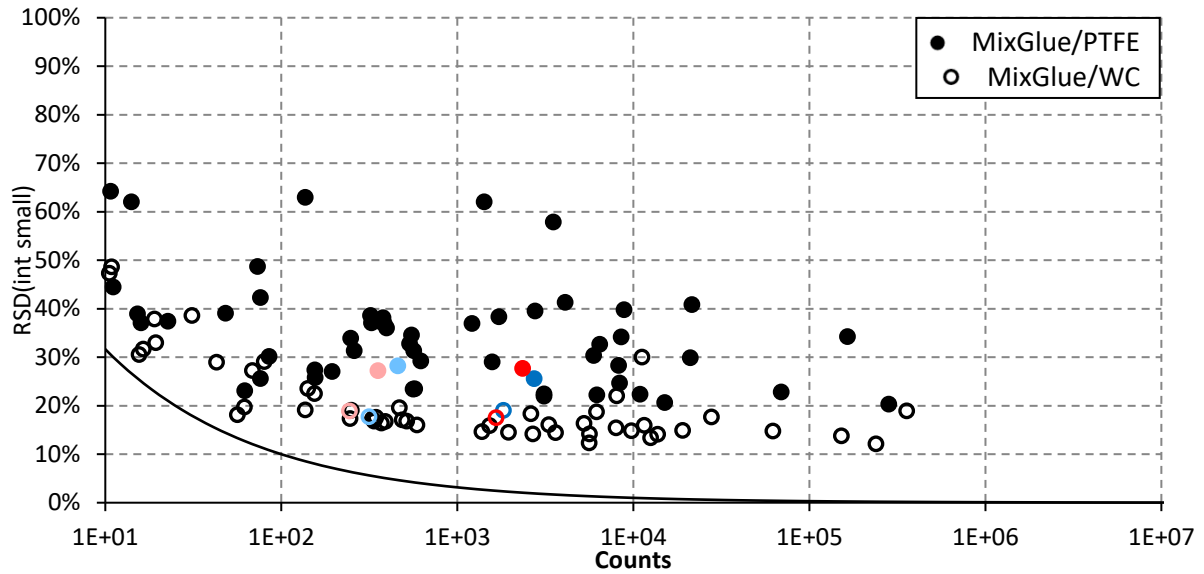


Figure 29: Percentages of filtered values at $\pm 3 \times SD$ for the three studied CRMs for the seven preparations methods and NIST 612 and 614 glasses as a function of the count rates

d) Supplementary information 4



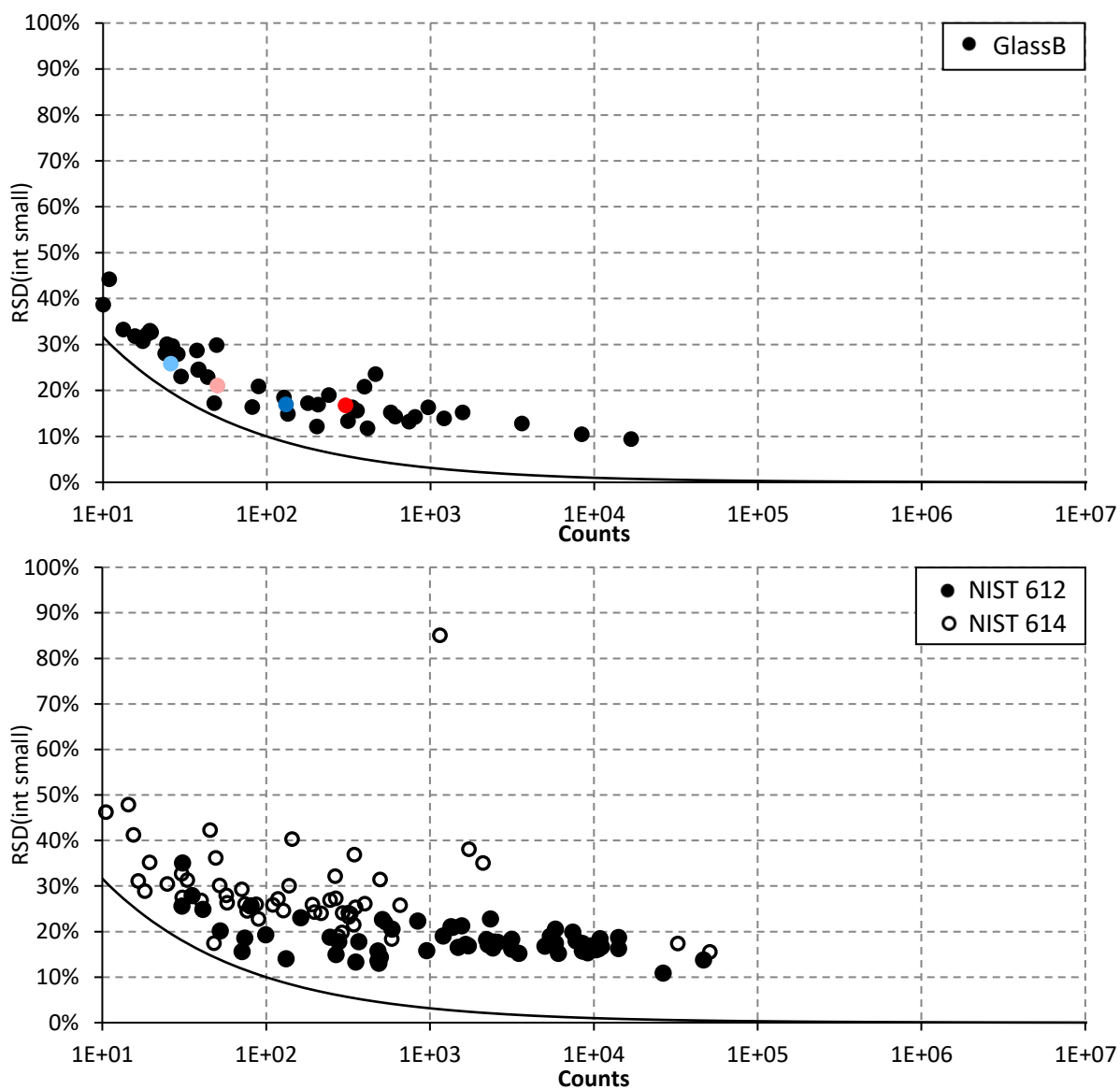
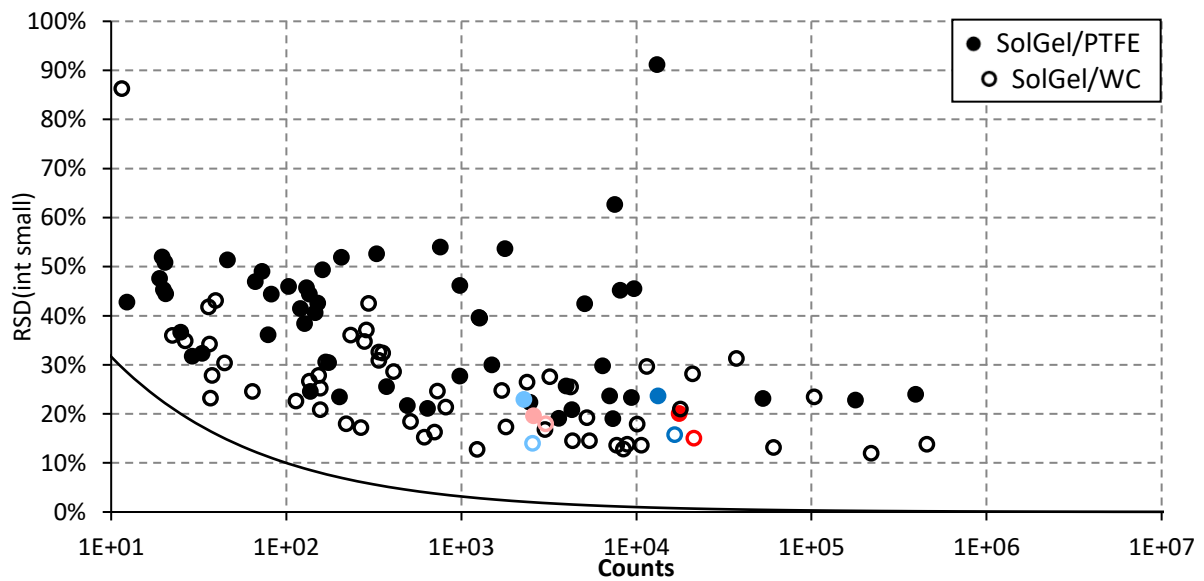
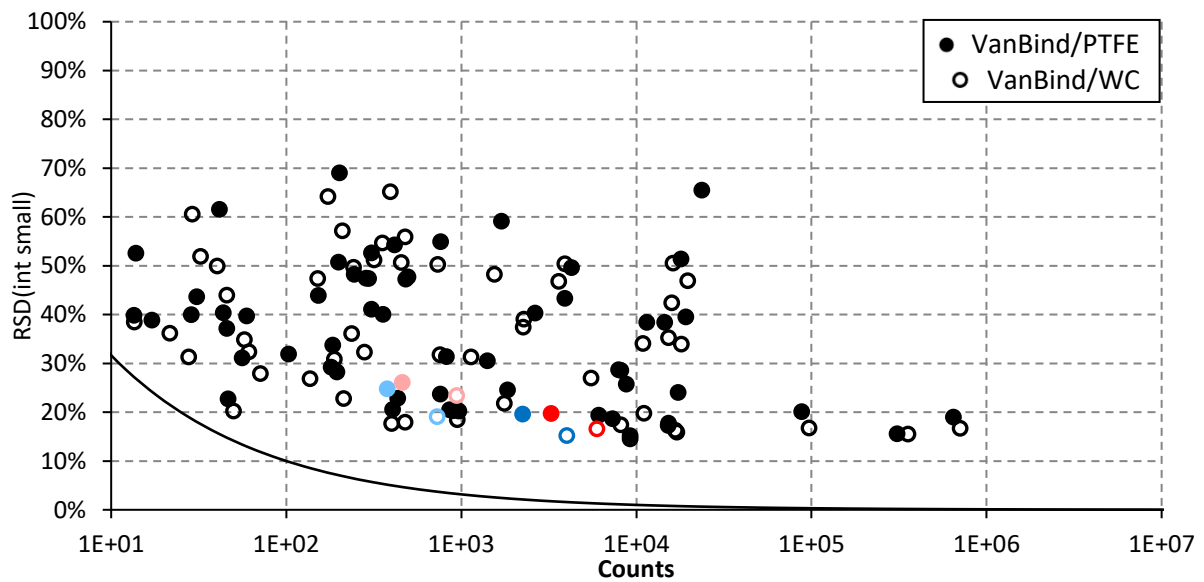
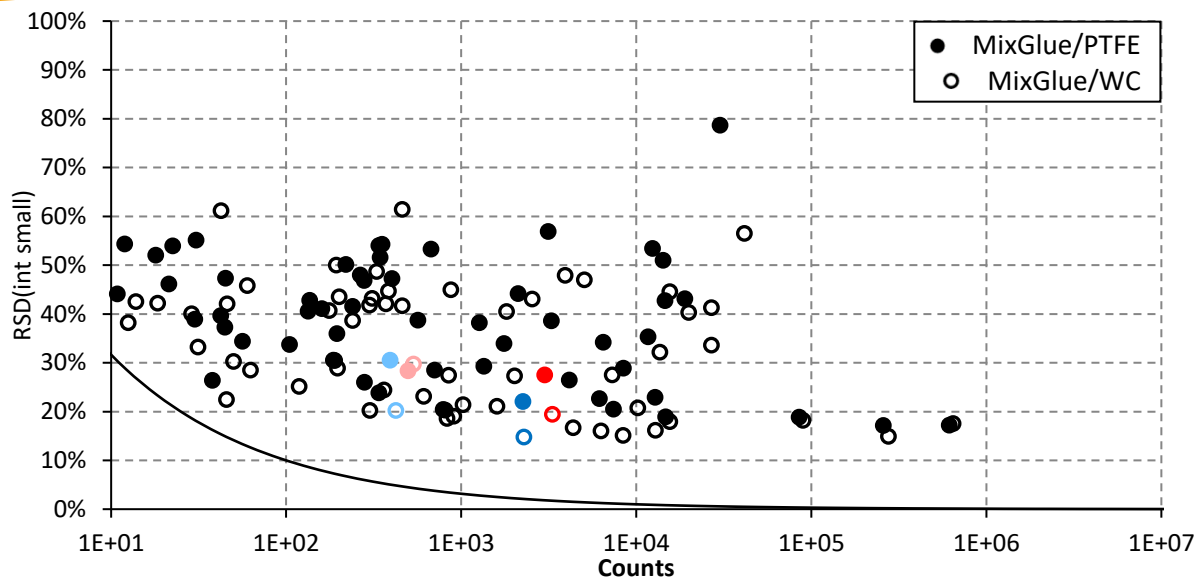


Figure 30: Averaged RSD(int small) (n = 3) as a function of count rates obtained on the NCS DC73301 geostandard material analyzed with the 4 preparation methods carried out in this study. Values obtained on NIST series glass are also reported. RSD(int small) was calculated from 150 measurements in LR and 45 measurements in MR for all measured. Each point corresponds to one nuclide. The black curves represent the RSD calculated according to the Poisson distribution. The red symbols are for In and the blue symbols for Rh. The symbols in light colors are for the MR mode and the symbols in dark color are for the LR mode.

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS



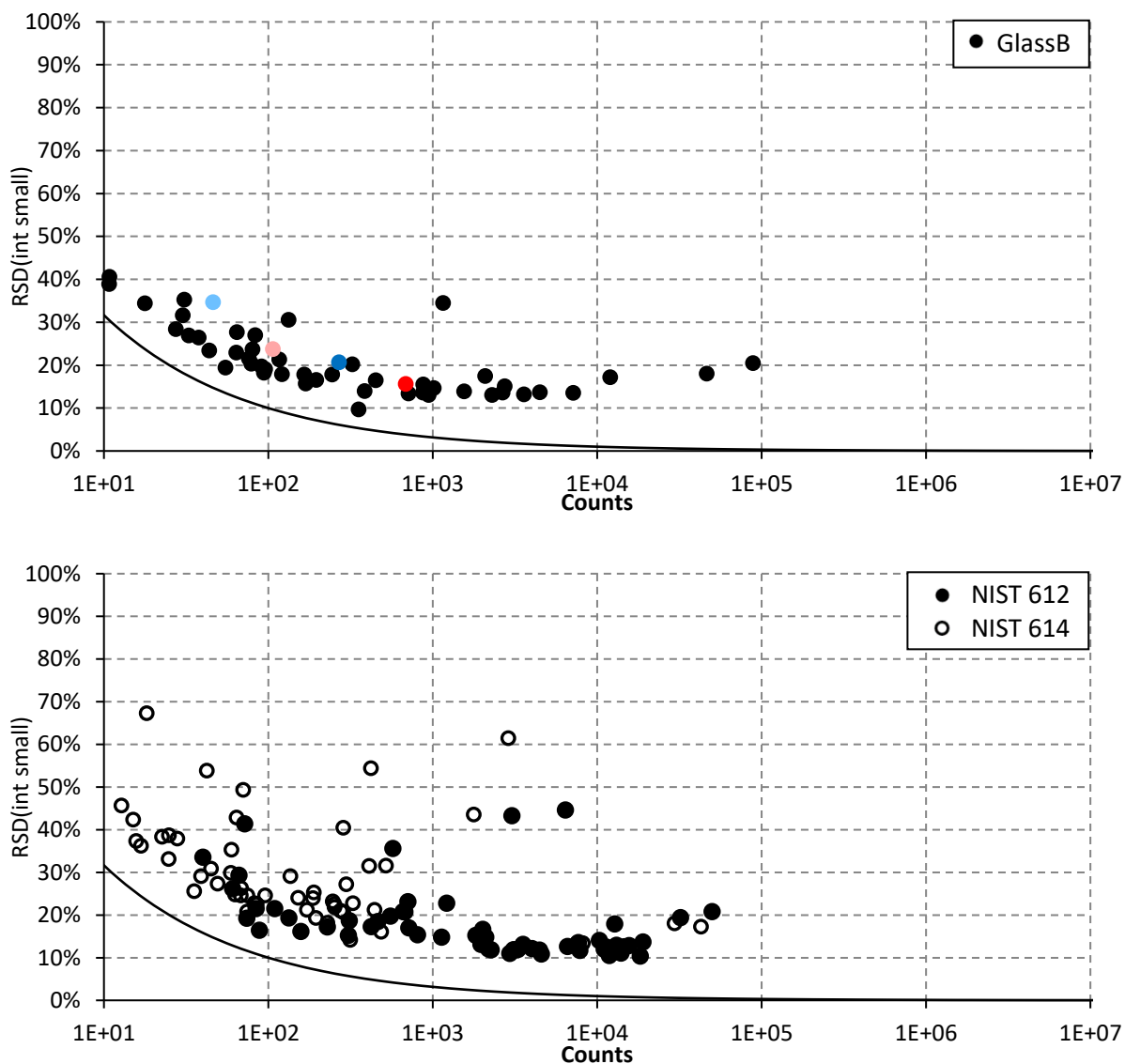


Figure 31: Averaged RSD(int small) ($n = 3$) as a function of count rates obtained on the ZW-C geostandard material analyzed with the 4 preparation methods carried out in this study. Values obtained on NIST series glass are also reported. RSD(int small) was calculated from 150 measurements in LR and 45 measurements in MR for all measured. Each point corresponds to one nuclide. The black curves represent the RSD calculated according to the Poisson distribution. The red symbols are for In and the blue symbols for Rh. The symbols in light colors are for the MR mode and the symbols in dark color are for the LR mode.

e) Supplementary information 5

Table 8: Fano factors calculated for each elements analyzed in LR for the GS-N CRM.

Grinding Material	MixGlue		VanBind		SolGel		Glass Bead
	PTFE	WC	PTFE	WC	PTFE	WC	
⁹ Be				2		1	
⁸⁸ Sr	2 301	1 857	3 389	5 217	3 052	2 376	75
⁸⁹ Y	323	78	312	444	208	78	5
⁹⁰ Zr	915	1 725	5 159	4 651	819	2 097	19
⁹³ Nb	338	103	348	583	360	125	5
⁹⁵ Mo	11	4	6	8	4	3	
⁹⁷ Mo	7	3	4	6	3	2	
¹⁰³ Rh	113	46	173	314	261	151	5
¹⁰⁷ Ag	5	6	6	10		4	
¹¹¹ Cd							
¹¹⁵ In	144	46	202	397	203	144	8
¹¹⁸ Sn	25	12	12	19	16	7	2
¹²¹ Sb	4	3	6	9	4	3	3
¹²⁵ Te							
¹³⁷ Ba	1 574	943	2 945	3 363	1 617	1 057	40
¹³⁸ Ba	9 703	6 287	18 176	27 735	10 019	5 649	223
¹³⁹ La	1 648	410	1 110	2 433	1 304	419	19
¹⁴⁰ Ce	3 441	818	4 847	5 488	2 996	951	34
¹⁴¹ Pr	403	88	381	612	411	133	6
¹⁴⁶ Nd	265	54	226	388	190	73	4
¹⁴⁷ Sm	39	10	34	53	35	10	2
¹⁵³ Eu	20	10	31	39	21	9	2
¹⁵⁷ Gd	40	9	33	61	22	7	2
¹⁵⁹ Tb	21	6	19	36	18	6	
¹⁶³ Dy	30	8	21	46	16	9	2
¹⁶⁵ Ho	20	7	20	30	17	7	
¹⁶⁶ Er	27	6	19	30	12	7	
¹⁶⁹ Tm	12	4	16	16	15	3	
¹⁷² Yb	12	4	15	18	9	4	
¹⁷⁵ Lu	10	4	18	15	17	3	
¹⁷⁸ Hf	35	35	22	66	34	49	2
¹⁸¹ Ta	68	19	58	103	60	26	2
¹⁸² W	1 509	9 011	3 330	9 297	11 248	37 543	27
¹⁹⁷ Au							17
²⁰⁵ Tl							
²⁰⁶ Pb	15	6	15	20	9	7	
²⁰⁸ Pb	203	73	259	309	129	72	6
²⁰⁹ Bi	393	166	514	565	237	157	11
²³² Th	19	9	9	11	7	5	2
²³⁸ U	1 794	363	3 288	4 586	1 022	571	17

Table 9: Fano factors calculated for each elements analyzed in MR for the GS-N CRM.

Grinding Material	MixGlue		VanBind		SolGel		Glass Bead
	PTFE	WC	PTFE	WC	PTFE	WC	
²⁴ Mg	335	104	466	675	264	150	14
²⁷ Al	1 591	801	3 094	2 200	1 416	1 104	34
⁴⁴ Ca	7 740	6 130	9 528	8 827	5 671	5 719	201
⁴⁵ Sc	130	85	165	116	224	81	10
⁴⁷ Ti	5	3	6	5	4	2	
⁵¹ V	217	95	225	131	213	86	5
⁵² Cr	56	24	45	28	29	27	2
⁵³ Cr	34	27	39	24	33	28	2
⁵⁵ Mn	10	4	6	4	7	5	
⁵⁶ Fe	229	135	307	185	150	102	7
⁵⁷ Fe	16 804	7 553	17 704	7 157	8 383	6 156	231
⁵⁹ Co	342	143	286	194	220	145	10
⁶⁰ Ni	32	424	49	73	22	2 258	2
⁶³ Cu	6	6	8	5	5	8	5
⁶⁶ Zn	9	5	9	6	5	4	3
⁶⁹ Ga	4	3	3	2	2	2	2
⁷² Ge	6	7	9	7	6	5	1
⁷⁵ As	3	2	2			2	
⁷⁷ Se							
¹⁰³ Rh							
¹¹⁵ In	24	10	22	17	32	17	2

Table 10: Fano factors calculated for each elements analyzed in LR for the NCS DC73301 CRM.

Grinding Material	MixGlue		VanBind		SolGel		Glass Bead
	PTFE	WC	PTFE	WC	PTFE	WC	
⁹ Be	2	2	3	3			
⁸⁸ Sr	643	275	557	1 019	366	199	26
⁸⁹ Y	993	190	943	1 266	379	125	12
⁹⁰ Zr	1 176	1 011	485	1 534	230	846	16
⁹³ Nb	688	216	537	840	301	128	9
⁹⁵ Mo	14	5	21	20	5	4	1
⁹⁷ Mo	7	4	20	15	4	3	
¹⁰³ Rh	178	66	227	200	304	232	4
¹⁰⁷ Ag	5	5	5	6		5	
¹¹¹ Cd							
¹¹⁵ In	181	51	230	302	271	202	8
¹¹⁸ Sn	56	31	52	60	31	16	2
¹²¹ Sb	3	2	6	6	3	2	2
¹²⁵ Te							
¹³⁷ Ba	544	215	438	796	319	133	13
¹³⁸ Ba	3 617	1 354	2 838	5 490	2 116	922	59
¹³⁹ La	1 401	293	1 547	1 581	413	233	13
¹⁴⁰ Ce	3 584	867	5 459	5 735	1 695	581	36
¹⁴¹ Pr	432	85	412	734	196	67	6
¹⁴⁶ Nd	253	41	281	343	130	36	4
¹⁴⁷ Sm	45	9	51	65	22	7	2
¹⁵³ Eu	10	5	14	15	8	4	
¹⁵⁷ Gd	55	10	28	62	20	8	2
¹⁵⁹ Tb	52	11	50	51	21	8	2
¹⁶³ Dy	53	15	65	120	33	15	2
¹⁶⁵ Ho	58	14	54	74	22	12	3
¹⁶⁶ Er	66	15	55	80	29	10	2
¹⁶⁹ Tm	25	7	38	47	17	7	2
¹⁷² Yb	51	11	48	67	18	10	2
¹⁷⁵ Lu	28	9	35	44	16	7	2
¹⁷⁸ Hf	54	51	19	88	10	27	2
¹⁸¹ Ta	133	38	146	225	48	31	4
¹⁸² W	548	12 803	1 211	8 121	124	13 154	4
¹⁹⁷ Au			4	6			17
²⁰⁵ Tl							
²⁰⁶ Pb	31	18	24	33	15	10	
²⁰⁸ Pb	156	88	126	165	82	48	5
²⁰⁹ Bi	306	140	231	304	146	98	9
²³² Th	14	8	24	27	11	6	2
²³⁸ U	1 882	423	3 225	2 395	479	219	23

Table 11: Fano factors calculated for each elements analyzed in MR for the NCS DC73301 CRM.

Grinding Material	MixGlue		VanBind		SolGel		Glass Bead
	PTFE	WC	PTFE	WC	PTFE	WC	
²⁴ Mg	510	85	671	487	179	117	6
²⁷ Al	11 693	3 498	9 783	8 507	6 177	2 779	149
⁴⁴ Ca	150	54	154	151	102	31	9
⁴⁵ Sc	5	2	9	7	3	2	
⁴⁷ Ti	165	30	85	99	92	20	2
⁵¹ V	48	10	23	14	32	9	2
⁵² Cr	17	7	7	11	12	6	
⁵³ Cr	4	3		2		2	
⁵⁵ Mn	547	113	499	291	346	84	6
⁵⁶ Fe	19 292	2 880	13 456	7 764	9 891	2 411	91
⁵⁷ Fe	699	75	251	175	245	44	3
⁵⁹ Co	8	225	17	38	10	470	2
⁶⁰ Ni		3				2	1
⁶³ Cu	2	1	2	3	2	2	3
⁶⁶ Zn	3	2	2	2	2	1	2
⁶⁹ Ga	12	8	7	8	6	4	1
⁷² Ge	2	2	2	2			
⁷⁵ As							
⁷⁷ Se							
¹⁰³ Rh	37	10	41	25	50	25	2
¹¹⁵ In	26	9	37	38	48	20	2

Table 12: Fano factors calculated for each elements analyzed in LR for the ZW-C CRM.

Grinding Material	MixGlue		VanBind		SolGel		Glass Bead
	PTFE	WC	PTFE	WC	PTFE	WC	
⁹ Be	3	2	2	2	3	2	
⁸⁸ Sr	57	64	81	111	209	37	5
⁸⁹ Y	413	472	429	347	199	166	13
⁹⁰ Zr	1 018	903	1 051	789	199	244	16
⁹³ Nb	3 529	4 579	2 987	2 080	2 007	1 659	84
⁹⁵ Mo	12	8	15	10	10	6	2
⁹⁷ Mo	7	5	11	6	12	4	2
¹⁰³ Rh	109	50	86	92	746	409	11
¹⁰⁷ Ag	6	5	9	7	3	3	
¹¹¹ Cd							
¹¹⁵ In	227	125	127	163	707	482	17
¹¹⁸ Sn	18 670	13 262	10 167	4 341	10 901	3 650	131
¹²¹ Sb	19	12	17	13	16	7	2
¹²⁵ Te	2	2	2	2			
¹³⁷ Ba	116	71	131	84	76	20	8
¹³⁸ Ba	707	441	584	434	568	143	30
¹³⁹ La	488	1 118	734	993	512	274	16
¹⁴⁰ Ce	2 666	3 233	4 753	4 138	1 652	786	62
¹⁴¹ Pr	185	298	592	360	221	104	7
¹⁴⁶ Nd	191	176	230	186	91	44	4
¹⁴⁷ Sm	25	48	96	71	17	10	3
¹⁵³ Eu	4	3	4	11		9	
¹⁵⁷ Gd	22	29	29	34	15	10	2
¹⁵⁹ Tb	27	38	51	69	16	16	2
¹⁶³ Dy	91	77	57	106	27	32	3
¹⁶⁵ Ho	61	52	85	64	21	34	4
¹⁶⁶ Er	99	66	122	167	24	36	3
¹⁶⁹ Tm	55	36	57	60	22	30	3
¹⁷² Yb	90	80	108	117	56	34	4
¹⁷⁵ Lu	61	58	52	83	27	40	3
¹⁷⁸ Hf	104	173	113	149	27	37	4
¹⁸¹ Ta	3 530	3 092	1 690	1 265	914	1 009	49
¹⁸² W	3 708	3 035	2 149	2 869	2 956	5 710	62
¹⁹⁷ Au	10	13	7	9	5	7	137
²⁰⁵ Tl							
²⁰⁶ Pb	311	192	214	194	186	114	
²⁰⁸ Pb	316	161	256	248	132	91	12
²⁰⁹ Bi	673	337	482	435	266	170	21
²³² Th	290	121	231	403	123	85	3
²³⁸ U	1 453	1 416	1 004	1 900	394	323	39

Table 13: Fano factors calculated for each elements analyzed in MR for the ZW-C CRM.

Grinding Material	MixGlue		VanBind		SolGel		Glass Bead
	PTFE	WC	PTFE	WC	PTFE	WC	
²⁴ Mg	202	150	111	317	134	54	13
²⁷ Al	7 576	6 127	7 541	8 596	9 295	3 168	1 503
⁴⁴ Ca	85	33	43	76	24	17	12
⁴⁵ Sc	19	22	23	15	11	8	5
⁴⁷ Ti	17	16	16	11	19	12	3
⁵¹ V	7	5	6	9	4	4	
⁵² Cr	41	78	66	29	39	53	4
⁵³ Cr	9	16	16	10	5	6	
⁵⁵ Mn	3 019	2 967	3 555	2 731	2 830	1 046	354
⁵⁶ Fe	18 256	19 925	23 393	19 797	22 670	8 688	3 708
⁵⁷ Fe	526	502	456	444	509	197	63
⁵⁹ Co	5	47	6	18	4	139	2
⁶⁰ Ni	5	3	3	3	2	3	4
⁶³ Cu	25	18	21	31	8	7	6
⁶⁶ Zn	33	33	40	37	29	19	5
⁶⁹ Ga	33	29	36	32	23	14	5
⁷² Ge	5	3	5	3	4	3	
⁷⁵ As	7	8	5	6	3	4	2
⁷⁷ Se							
¹⁰³ Rh	37	17	23	27	119	50	6
¹¹⁵ In	40	47	31	52	99	98	6

Table 14: Fano factors calculated for each elements analyzed in LR for the NIST glasses.

	NIST 612	NIST 614
⁹ Be	3	
⁸⁸ Sr	257	148
⁸⁹ Y	107	12
⁹⁰ Zr	59	12
⁹³ Nb	132	11
⁹⁵ Mo	25	3
⁹⁷ Mo	21	2
¹⁰³ Rh	7	6
¹⁰⁷ Ag	42	2
¹¹¹ Cd	7	
¹¹⁵ In	140	8
¹¹⁸ Sn	46	4
¹²¹ Sb	43	4
¹²⁵ Te	5	
¹³⁷ Ba	55	124
¹³⁸ Ba	411	1 085
¹³⁹ La	158	22
¹⁴⁰ Ce	217	41
¹⁴¹ Pr	231	17
¹⁴⁶ Nd	32	5
¹⁴⁷ Sm	34	4
¹⁵³ Eu	105	9
¹⁵⁷ Gd	32	4
¹⁵⁹ Tb	162	12
¹⁶³ Dy	47	5
¹⁶⁵ Ho	171	12
¹⁶⁶ Er	54	6
¹⁶⁹ Tm	169	12
¹⁷² Yb	35	4
¹⁷⁵ Lu	131	13
¹⁷⁸ Hf	44	5
¹⁸¹ Ta	177	13
¹⁸² W	1 276	1 354
¹⁹⁷ Au	19	3
²⁰⁵ Tl	62	4
²⁰⁶ Pb	61	8
²⁰⁸ Pb	131	13
²⁰⁹ Bi	203	7
²³² Th	196	20
²³⁸ U	356	52

Table 15: Fano factors calculated for each elements analyzed in MR for the NIST glasses.

	NIST 612	NIST 614
²⁴ Mg	72	47
²⁷ Al	2 157	1 279
⁴⁴ Ca	1 211	964
⁴⁵ Sc	21	3
⁴⁷ Ti	6	8
⁵¹ V	29	3
⁵² Cr	16	3
⁵³ Cr	4	
⁵⁵ Mn	38	12
⁵⁶ Fe	567	336
⁵⁷ Fe	12	12
⁵⁹ Co	29	17
⁶⁰ Ni	5	
⁶³ Cu	11	4
⁶⁶ Zn	2	3
⁶⁹ Ga	13	2
⁷² Ge	4	
⁷⁵ As	4	
⁷⁷ Se		
¹⁰³ Rh	5	7
¹¹⁵ In	63	4

f) Supplementary information 6

Table 16: Intensities and RSD(int small) of the internal standards for the NCS DC73301 material and for the different sample preparation methods.

		MixGlue				VanBind				SolGel				GlassB	
Grinding material		PTFE		WC		PTFE		WC		PTFE		WC		-	
Mass resolution		Low	Medium	Low	Medium	Low	Medium	Low	Medium	Low	Medium	Low	Medium	Low	Medium
¹⁰³ Rh	Concentration (ppm)	11.6		11.6		9.9		10.0		18.9		18.9		2.3	
	Intensity (counts)	2.7 × 10 ³	4.6 × 10 ²	1.8 × 10 ³	3.2 × 10 ²	6.1 × 10 ³	1.0 × 10 ³	5.6 × 10 ³	8.4 × 10 ²	6.0 × 10 ³	1.1 × 10 ³	5.1 × 10 ³	8.3 × 10 ²	1.3 × 10 ²	2.6 × 10 ¹
	RSD(int small)	25.5 %	28.2 %	19.0 %	17.7 %	19.3 %	20.2 %	18.9 %	17.3 %	22.5 %	21.2 %	21.3 %	17.5 %	16.9 %	25.8 %
	Sensitivity (counts/ppm)	2.4 × 10 ²	4.0 × 10 ¹	1.6 × 10 ²	2.7 × 10 ¹	6.1 × 10 ²	1.0 × 10 ²	5.6 × 10 ²	8.4 × 10 ¹	3.2 × 10 ²	5.8 × 10 ¹	2.7 × 10 ²	4.4 × 10 ¹	5.6 × 10 ¹	1.1 × 10 ¹
¹¹⁵ In	Concentration (ppm)	11.6		11.6		9.9		10.0		18.9		18.9		2.3	
	Intensity (counts)	2.4 × 10 ³	3.5 × 10 ²	1.7 × 10 ³	2.4 × 10 ²	6.8 × 10 ³	9.6 × 10 ²	7.9 × 10 ³	1.1 × 10 ³	5.4 × 10 ³	9.0 × 10 ²	4.6 × 10 ³	6.8 × 10 ²	3.0 × 10 ²	5.0 × 10 ¹
	RSD(int small)	27.7 %	27.2 %	17.5 %	18.9 %	18.4 %	19.6 %	19.5 %	19.0 %	22.3 %	23.2 %	21.0 %	17.2 %	16.7 %	21.1 %
	Sensitivity (counts/ppm)	2.0 × 10 ²	3.1 × 10 ¹	1.4 × 10 ²	2.1 × 10 ¹	6.9 × 10 ²	9.6 × 10 ¹	7.9 × 10 ²	1.1 × 10 ²	2.9 × 10 ²	4.8 × 10 ¹	2.4 × 10 ²	3.6 × 10 ¹	1.3 × 10 ²	2.1 × 10 ¹

Table 17: Intensities and RSD(int small) of the internal standards for the ZW-C material and for the different sample preparation methods.

		MixGlue				VanBind				SolGel				GlassB	
Grinding material		PTFE		WC		PTFE		WC		PTFE		WC		-	
Mass resolution		Low	Medium	Low	Medium	Low	Medium	Low	Medium	Low	Medium	Low	Medium	Low	Medium
¹⁰³ Rh	Concentration (ppm)	11.8		11.8		10.0		10.1		10.1		13.9		2.3	
	Intensity (counts)	2.3 × 10 ³	3.9 × 10 ²	2.3 × 10 ³	4.2 × 10 ²	2.2 × 10 ³	3.8 × 10 ²	4.0 × 10 ³	7.3 × 10 ²	1.3 × 10 ⁴	2.3 × 10 ³	1.7 × 10 ⁴	2.6 × 10 ³	2.7 × 10 ²	4.6 × 10 ¹
	RSD(int small)	22.0 %	30.5 %	14.8 %	20.2 %	19.6 %	24.7 %	15.2 %	19.1 %	23.7 %	22.9 %	15.7 %	14.0 %	20.6 %	34.6 %
	Sensitivity (counts/ppm)	1.9 × 10 ²	3.3 × 10 ¹	1.9 × 10 ²	3.6 × 10 ¹	2.2 × 10 ²	3.8 × 10 ¹	4.0 × 10 ²	7.2 × 10 ¹	1.3 × 10 ³	2.3 × 10 ²	1.2 × 10 ³	1.8 × 10 ²	1.2 × 10 ²	2.0 × 10 ¹
¹¹⁵ In	Concentration (ppm)	11.8		11.8		9.9		10.1		14.0		14.0		2.3	
	Intensity (counts)	3.0 × 10 ³	5.0 × 10 ²	3.3 × 10 ³	5.4 × 10 ²	3.3 × 10 ³	4.6 × 10 ²	5.9 × 10 ³	9.4 × 10 ²	1.8 × 10 ⁴	2.6 × 10 ³	2.1 × 10 ⁴	3.0 × 10 ³	6.9 × 10 ²	1.1 × 10 ²
	RSD(int small)	27.5 %	28.4 %	19.4 %	29.7 %	19.7 %	26.1 %	16.5 %	23.4 %	20.0 %	19.6 %	15.0 %	17.9 %	15.6 %	23.7 %
	Sensitivity (counts/ppm)	2.6 × 10 ²	4.2 × 10 ¹	2.8 × 10 ²	4.6 × 10 ¹	3.3 × 10 ²	4.6 × 10 ¹	5.9 × 10 ²	9.3 × 10 ¹	1.3 × 10 ³	1.8 × 10 ²	1.5 × 10 ³	2.2 × 10 ²	3.0 × 10 ²	4.6 × 10 ¹

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

g) Supplementary information 7

Table 18: RSD(int large) and RSD(ext) for each nuclide analyzed in low-resolution mode and for each preparation method for the GS-N material.

	MixGlue				VanBind				SolGel				GlassB	
	PTFE		WC		PTFE		WC		PTFE		WC		-	
	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)
⁹ Be							9.0	15.7			8.8	6.7		
⁸⁸ Sr	4.6	10.2	3.3	5.7	6.4	13.6	5.6	10.9	7.7	2.9	5.1	5.6	4.5	2.9
⁸⁹ Y	11.6	5.7	4.1	8.0	9.2	11.8	6.7	6.3	13.0	3.9	6.0	8.9	7.1	3.2
⁹⁰ Zr	20.6	26.2	8.4	19.4	15.2	22.3	9.0	10.2	19.0	10.2	9.6	13.4	5.7	3.5
⁹³ Nb	7.2	6.3	3.9	6.6	9.1	13.2	6.4	6.1	13.3	6.1	4.7	9.2	4.9	3.6
⁹⁵ Mo	10.6	63.7	4.3	65.1	9.4	24.5	9.4	8.2	11.2	9.5	7.6	11.1		
⁹⁷ Mo	10.8	60.8	4.8	65.2	11.6	18.2	9.0	10.8	12.6	9.5	9.0	13.2		
¹⁰⁷ Ag			8.2	13.9	12.5	17.7	10.5	12.2						
¹¹¹ Cd											22.7	14.8		
¹¹⁵ In	3.5	3.1	2.5	4.1	3.0	9.5	2.3	4.7	4.7	2.3	4.0	3.8	6.0	4.7
¹¹⁸ Sn	8.9	5.2	3.7	11.4	8.6	16.1	7.3	7.3	12.2	10.4	5.8	9.3	9.1	7.0
¹²¹ Sb	5.2	4.1	4.1	6.7	15.5	15.9	6.5	11.1	9.6	17.0	7.9	15.7	7.2	9.5
¹²⁵ Te														
¹³⁷ Ba	4.7	8.8	3.4	3.7	6.5	13.7	5.5	8.2	7.7	3.2	5.1	6.5	4.9	4.3
¹³⁸ Ba	4.2	9.6	3.7	3.8	6.8	14.1	5.8	8.3	7.7	3.3	4.6	5.5	5.1	4.0
¹³⁹ La	8.2	10.2	4.0	6.2	9.2	13.4	7.1	6.9	12.3	6.8	5.1	8.3	5.6	4.8
¹⁴⁰ Ce	8.9	11.0	3.5	6.4	9.3	11.7	9.0	6.1	13.0	2.4	4.5	8.3	4.8	3.4
¹⁴¹ Pr	10.2	10.1	4.0	5.3	8.8	10.6	6.5	5.3	13.0	6.9	5.7	8.0	4.8	3.1
¹⁴⁶ Nd	9.9	8.7	3.7	5.3	8.9	12.5	7.1	4.4	12.9	3.6	5.6	8.2	5.8	3.1
¹⁴⁷ Sm	10.9	8.5	4.4	6.5	9.6	12.8	7.6	5.2	12.0	5.9	6.3	7.9	12.8	3.9
¹⁵³ Eu	6.8	8.4	3.1	4.3	7.3	13.9	6.6	8.4	10.3	4.7	4.8	7.2	5.0	5.3
¹⁵⁷ Gd	9.8	7.3	3.7	5.8	9.4	15.3	7.5	5.2	12.8	6.4	5.6	7.3	5.5	3.8
¹⁵⁹ Tb	11.6	8.5	4.0	6.2	11.0	14.9	8.4	10.2	14.6	9.7	6.3	8.0		
¹⁶³ Dy	12.3	6.8	4.6	7.7	8.7	17.2	8.9	5.7	12.1	7.4	5.9	7.9	8.1	3.3
¹⁶⁵ Ho	12.1	6.9	4.6	6.7	10.9	17.9	9.3	8.4	14.0	8.0	6.5	7.3		
¹⁶⁶ Er	12.2	7.7	4.1	7.3	10.7	15.8	7.8	5.4	13.1	8.1	5.8	8.1		
¹⁶⁹ Tm	13.3	9.4	4.4	6.3	15.0	22.4	10.1	19.5	15.0	8.1	7.0	8.3		
¹⁷² Yb	11.4	5.5	4.8	6.9	9.6	16.2	9.8	7.3	13.3	10.4	7.0	7.7		
¹⁷⁵ Lu	12.4	10.4	4.5	6.4	12.7	24.2	10.4	15.2	17.1	16.7	7.3	7.5		
¹⁷⁸ Hf	16.9	23.8	9.6	11.1	15.0	21.2	10.0	4.0	14.0	8.6	10.5	14.0	7.5	3.7
¹⁸¹ Ta	11.5	7.8	4.1	8.3	11.7	13.0	9.1	5.9	13.8	5.9	5.0	10.4	8.5	4.5
¹⁸² W	8.5	10.8	3.7	72.5	15.0	30.6	14.1	16.8	8.8	10.7	3.6	74.0	3.5	4.1
¹⁹⁷ Au													6.7	23.8
²⁰⁵ Tl	4.7	5.3	3.3	4.2	6.4	13.7	4.5	8.2	8.1	3.4	4.1	9.7		
²⁰⁶ Pb	4.1	5.6	3.2	8.3	4.5	11.6	3.6	5.6	5.7	1.9	4.5	8.3	4.1	5.8
²⁰⁸ Pb	4.9	5.0	3.3	8.1	4.6	11.6	3.9	4.2	5.8	0.8	4.1	7.9	4.1	8.6
²⁰⁹ Bi	9.7	66.9	4.8	74.6	10.2	23.6	7.7	12.8	9.7	26.7	11.8	24.5	9.0	35.1
²³² Th	11.3	4.6	4.4	6.8	8.4	11.8	8.4	4.2	11.0	8.5	6.0	9.2	5.1	3.3
²³⁸ U	9.3	7.5	3.8	7.7	7.6	13.0	6.5	5.4	13.6	7.5	4.9	8.9	8.2	10.9

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

Table 19: RSD(int large) and RSD(ext) for each nuclide analyzed in medium-resolution mode and for each preparation method for the GS-N material.

	MixGlue				VanBind				SolGel				GlassB	
	PTFE		WC		PTFE		WC		PTFE		WC		-	
	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)	RSD(int large) (%)	RSD(ext) (%)
²⁴ Mg	15.5	9.6	8.5	5.8	8.7	8.7	5.8	3.5	16.0	16.6	6.5	9.2	8.6	3.6
²⁷ Al	12.5	9.7	9.3	4.9	7.1	11.7	5.8	11.9	13.5	12.2	6.4	9.1	6.8	3.6
⁴⁴ Ca	12.1	10.5	11.4	5.0	8.9	15.5	5.9	7.0	12.6	7.5	8.2	6.0	6.5	4.3
⁴⁵ Sc	11.8	10.0	13.2	5.1	10.6	12.4	7.3	4.4	16.3	3.3	7.8	9.8		
⁴⁷ Ti	12.4	8.7	9.5	6.4	11.6	11.8	7.2	7.1	14.1	7.5	8.2	7.2	7.4	4.7
⁵¹ V	12.9	7.1	9.4	8.2	9.8	13.1	6.4	6.4	13.9	3.7	8.2	10.5	6.4	3.5
⁵² Cr	15.3	69.3	9.6	47.5	9.1	100.1	6.5	5.7	15.8	19.3	9.8	21.1	8.4	4.0
⁵³ Cr	15.6	68.2	11.7	46.7	10.8	100.2	7.6	5.0	16.0	17.0	9.4	19.3		
⁵⁵ Mn	10.2	4.5	7.4	5.1	7.0	13.3	5.4	8.1	12.1	5.9	10.2	9.8	6.5	5.7
⁵⁶ Fe	13.8	11.2	7.5	9.9	8.3	28.0	6.1	10.6	15.5	6.7	9.4	8.4	7.4	7.1
⁵⁷ Fe	12.8	12.4	8.6	11.0	9.4	26.6	5.8	9.6	16.0	7.2	8.6	9.0	7.0	8.0
⁵⁹ Co	9.5	4.4	9.5	66.5	7.6	9.0	7.0	42.7	9.6	4.3	6.9	50.9	5.9	4.9
⁶⁰ Ni	11.3	6.0	9.5	15.1	9.2	12.7	7.4	6.1	15.8	8.7	6.8	12.8	7.9	49.7
⁶³ Cu	11.6	2.9	10.1	3.7	7.9	11.5	6.3	8.2	10.8	12.0	8.4	6.5	8.4	33.0
⁶⁶ Zn	10.6	13.8	9.8	10.1	8.1	12.4	6.4	7.5	10.9	9.2	8.7	8.6	9.0	9.7
⁶⁹ Ga	11.5	7.7	10.1	6.9	7.8	13.9	5.1	5.4	13.5	2.9	6.7	6.6	8.7	2.9
⁷² Ge	16.6	13.9	17.2	11.5	17.5	14.4					15.4	13.5		
⁷⁵ As														
⁷⁷ Se														
¹¹⁵ In	9.7	4.9	8.9	2.2	6.0	9.8	5.1	9.8	6.5	4.3	8.1	4.3	7.8	3.0

h) Supplementary information 8

Table 20: SEM pictures of Fe-Cr particles found on MixGlue/PTFE pellets surface.



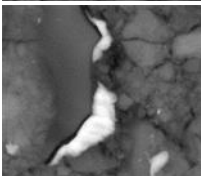
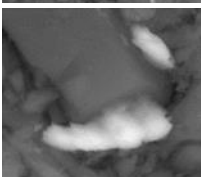

MEB picture	Particle length (μm)	Fe content (%)	Cr content (%)
	17	86.7	13.3
	10	74.2	25.8
	11	89.1	10.9
	5	81.8	18.2
	6	90.0	10.0

Table 21: SEM pictures of Fe-Cr particles found on VanBind/PTFE pellets surface.


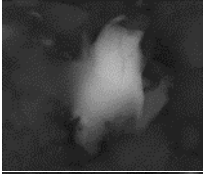

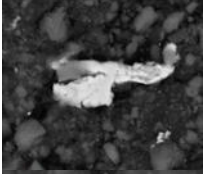


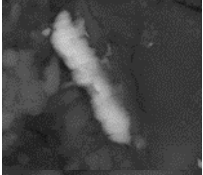


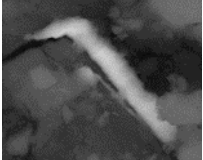
MEB picture	Particle length (µm)	Fe content (%)	Cr content (%)
	3	84.9	15.1
	3.5	86.3	13.7
	3	79.7	20.3
	33	80.0	20.0
	9	84.0	16.0

Table 22: SEM pictures of Fe-Cr particles found on SolGel/PTFE pellets surface.

MEB picture	Particle length (µm)	Fe content (%)	Cr content (%)
	10	85.5	14.5
	15	81.3	18.7
	6	61.8	38.2
	3	66.9	33.1
	13	92.6	7.4

8) References

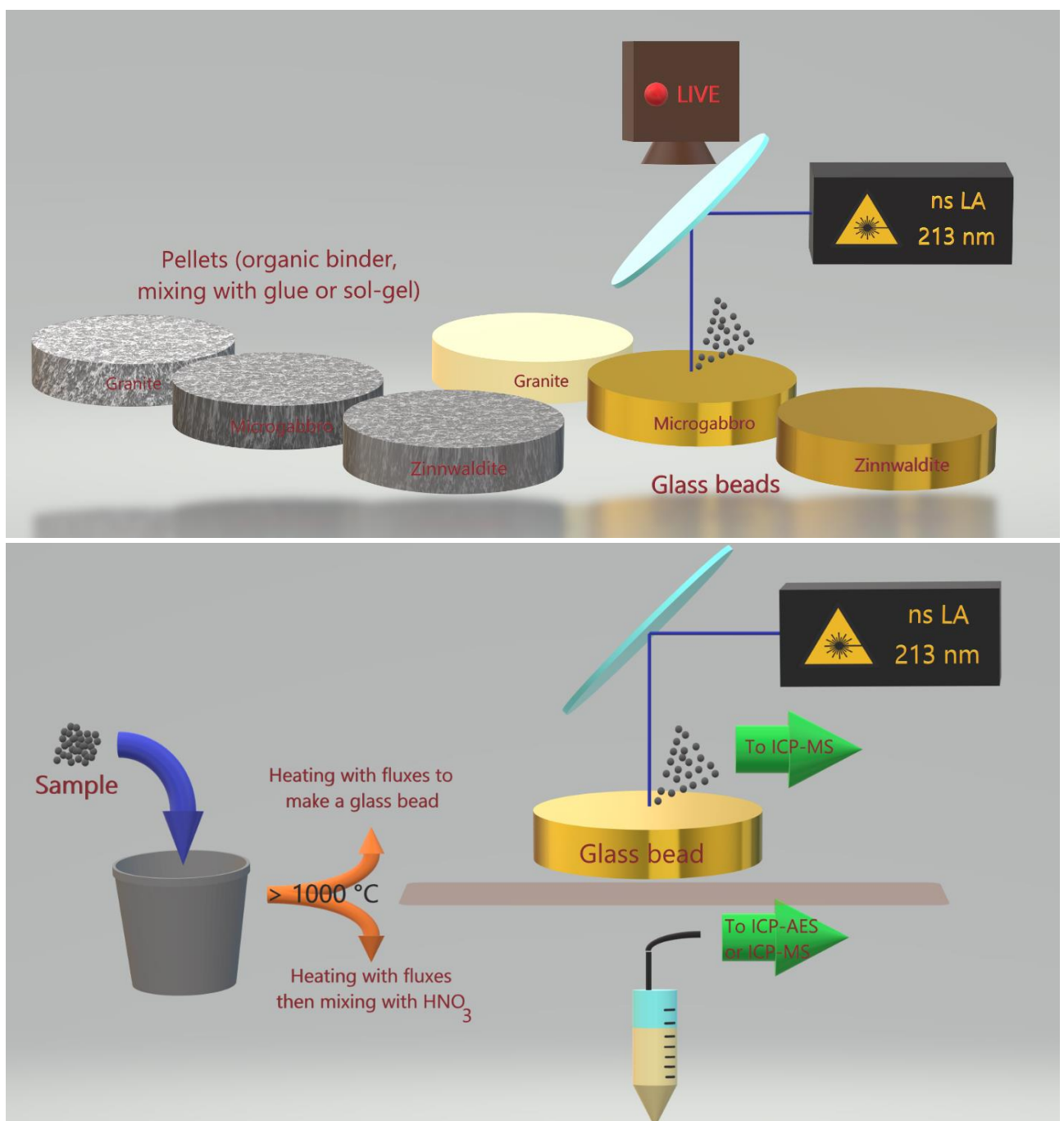
- [1] F. Nehring, D. E. Jacob, M. G. Barth, et S. F. Foley, « Laser-ablation ICP-MS analysis of siliceous rock glasses fused on an iridium strip heater using MgO dilution », *Microchim Acta*, vol. 160, n° 1-2, p. 153-163, janv. 2008, doi: 10.1007/s00604-007-0819-7.
- [2] J. S. Fedorowich, J. P. Richards, J. C. Jain, R. Kerrich, et J. Fan, « A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses », *Chemical Geology*, vol. 106, n° 3-4, p. 229-249, juin 1993, doi: 10.1016/0009-2541(93)90029-I.
- [3] M. Petrelli, D. Perugini, G. Poli, et A. Peccerillo, « Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS », *Microchim Acta*, vol. 158, n° 3-4, p. 275-282, mai 2007, doi: 10.1007/s00604-006-0731-6.
- [4] V. Kanicky et J.-M. Mermet, « Use of a single calibration graph for the determination of major elements in geological materials by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with added internal standards », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 363, n° 3, p. 294-299, févr. 1999, doi: 10.1007/s002160051191.
- [5] S. A. Baker, M. Bi, R. Q. Aucelio, B. W. Smith, et J. D. Winefordner, « Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 1, p. 19-26, 1999, doi: 10.1039/a804060e.
- [6] D. Günther, A. v. Quadt, R. Wirz, H. Cousin, et V. J. Dietrich, « Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li₂B₄O₇ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards », *Microchimica Acta*, vol. 136, n° 3-4, p. 101-107, juin 2001, doi: 10.1007/s006040170038.
- [7] I. Hubová, M. Holá, J. Pinkas, et V. Kanický, « Examination of sol-gel technique applicability for preparation of pellets for soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 10, p. 1238-1243, 2007, doi: 10.1039/b701555k.
- [8] B. Fernández, F. Claverie, C. Pécheyran, et O. F. X. Donard, « Solid-spiking isotope dilution laser ablation ICP-MS for the direct and simultaneous determination of trace elements in soils and sediments », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 23, n° 3, p. 367-377, 2008, doi: 10.1039/B711247E.
- [9] K. Ito *et al.*, « LA-ICP-MS analysis of pressed powder pellets to luminescence geochronology », *Chemical Geology*, vol. 262, n° 3-4, p. 131-137, mai 2009, doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.01.003.
- [10] L. Arroyo, T. Trejos, P. R. Gardinali, et J. R. Almirall, « Optimization and validation of a Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry method for the routine analysis of soils and sediments », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 64, n° 1, p. 16-25, janv. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2008.10.027.
- [11] K. P. Jochum *et al.*, « Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS », *Chemical Geology*, vol. 318-319, p. 31-44, juill. 2012, doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.05.009.
- [12] J. Malherbe, F. Claverie, A. Alvarez, B. Fernandez, R. Pereiro, et J. L. Molloy, « Elemental analyses of soil and sediment fused with lithium borate using isotope dilution laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry », *Analytica Chimica Acta*, vol. 793, p. 72-78, sept. 2013, doi: 10.1016/j.aca.2013.07.031.
- [13] M. Sánchez de la Torre *et al.*, « Applying ED-XRF and LA-ICP-MS to geochemically characterize chert. The case of the Central-Eastern Pre-Pyrenean lacustrine cherts and their presence in the

- Magdalenian of NE Iberia », *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 13, p. 88-98, juin 2017, doi: 10.1016/j.jasrep.2017.03.037.
- [14] V. M. Neves, G. M. Heidrich, F. B. Hanzel, E. I. Muller, et V. L. Dressler, « Rare earth elements profile in a cultivated and non-cultivated soil determined by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry », *Chemosphere*, vol. 198, p. 409-416, mai 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.165.
- [15] A. M. Horne, M. C. van Soest, K. V. Hodges, A. Tripathy-Lang, et J. K. Hourigan, « Integrated single crystal laser ablation U/Pb and (U–Th)/He dating of detrital accessory minerals – Proof-of-concept studies of titanites and zircons from the Fish Canyon tuff », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 178, p. 106-123, avr. 2016, doi: 10.1016/j.gca.2015.11.044.
- [16] T. L. Spano, A. Simonetti, E. Balboni, C. Dorais, et P. C. Burns, « Trace element and U isotope analysis of uraninite and ore concentrate: Applications for nuclear forensic investigations », *Applied Geochemistry*, vol. 84, p. 277-285, sept. 2017, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.07.003.
- [17] S. V. Jovanovic, T. Kell, J. El-Haddad, C. Cochrane, C. Drummond, et A. El-Jaby, « Trace analysis of uranium ore concentrates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for nuclear forensics », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 323, n° 2, Art. n° 2, févr. 2020, doi: 10.1007/s10967-019-06991-y.
- [18] P. Lach, J. Mercadier, J. Dubessy, M.-C. Boiron, et M. Cuney, « In Situ Quantitative Measurement of Rare Earth Elements in Uranium Oxides by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostand Geoanal Res*, vol. 37, n° 3, Art. n° 3, sept. 2013, doi: 10.1111/j.1751-908X.2012.00161.x.
- [19] W. D. Stoner, « The analytical nexus of ceramic paste composition studies: A comparison of NAA, LA-ICP-MS, and petrography in the prehispanic Basin of Mexico », *Journal of Archaeological Science*, vol. 76, p. 31-47, déc. 2016, doi: 10.1016/j.jas.2016.10.006.
- [20] B. Siqin, Q.-H. Li, et F.-X. Gan, « Analysis of Some Chinese Potash Glass by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry and Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, vol. 41, n° 9, Art. n° 9, sept. 2013, doi: 10.1016/S1872-2040(13)60678-7.
- [21] S. M. Eggins, « Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 27, n° 2, Art. n° 2, juill. 2003, doi: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00642.x.
- [22] G. Bauer et A. Limbeck, « Quantitative analysis of trace elements in environmental powders with laser ablation inductively coupled mass spectrometry using non-sample-corresponding reference materials for signal evaluation », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 113, p. 63-69, nov. 2015, doi: 10.1016/j.sab.2015.09.007.
- [23] A. L. Gray, « Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry », *Analyst*, vol. 110, n° 5, Art. n° 5, 1985, doi: 10.1039/an9851000551.
- [24] C. O'Connor, M. R. Landon, et B. L. Sharp, « Absorption coefficient modified pressed powders for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 3, p. 273-282, 2007, doi: 10.1039/B612512C.
- [25] G. Steinhöfel, J. Breuer, F. von Blanckenburg, I. Horn, D. Kaczorek, et M. Sommer, « Micrometer silicon isotope diagnostics of soils by UV femtosecond laser ablation », *Chemical Geology*, p. 280-289, mai 2011, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.05.013.

- [26] I. Hubová, M. Holá, J. Pinkas, et V. Kanický, « Examination of sol–gel technique applicability for preparation of pellets for soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 10, Art. n° 10, 2007, doi: 10.1039/b701555k.
- [27] A. J. Fitzpatrick, T. Kurtis Kyser, D. Chipley, et D. Beauchemin, « Fabrication of solid calibration standards by a sol–gel process and use in laser ablation ICPMS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 23, n° 2, Art. n° 2, 2008, doi: 10.1039/B712366C.
- [28] W. C. Davis, S. J. Christopher, et G. C. Turk, « Simultaneous Mass Bias and Fractionation Corrections Utilizing Isotopic Solid Standards and Laser Ablation ICPMS », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 19, Art. n° 19, oct. 2005, doi: 10.1021/ac050872p.
- [29] W. Klemm et G. Bombach, « A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 370, n° 5, Art. n° 5, juill. 2001, doi: 10.1007/s002160100848.
- [30] D. Garbe-Schönberg et S. Müller, « Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 29, n° 6, p. 990-1000, 2014, doi: 10.1039/C4JA00007B.
- [31] K. P. Jochum *et al.*, « Nano-Powdered Calcium Carbonate Reference Materials: Significant Progress for Microanalysis? », *Geostand Geoanal Res*, vol. 43, n° 4, p. 595-609, déc. 2019, doi: 10.1111/ggr.12292.
- [32] S. C. Jantzi et J. R. Almirall, « Elemental Analysis of Soils Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Multivariate Discrimination: Tape Mounting as an Alternative to Pellets for Small Forensic Transfer Specimens », *Appl Spectrosc*, vol. 68, n° 9, Art. n° 9, sept. 2014, doi: 10.1366/13-07351.
- [33] L. P. Bédard, D. R. Baker, et N. Machado, « A new technique for the synthesis of geochemical reference samples for laser ablation-ICP-MS analysis of zircons », *Chemical Geology*, vol. 138, n° 1-2, Art. n° 1-2, mai 1997, doi: 10.1016/S0009-2541(96)00169-6.
- [34] M. Pakieła, M. Wojciechowski, B. Wagner, et E. Bulska, « A novel procedure of powdered samples immobilization and multi-point calibration of LA ICP MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, n° 7, Art. n° 7, 2011, doi: 10.1039/c0ja00201a.
- [35] W. Zhang *et al.*, « Quantitative analysis of major and trace elements in NH₄HF₂-modified silicate rock powders by laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry », *Analytica Chimica Acta*, vol. 983, p. 149-159, août 2017, doi: 10.1016/j.aca.2017.06.039.
- [36] S. Wu, V. Karius, B. C. Schmidt, K. Simon, et G. Wörner, « Comparison of Ultrafine Powder Pellet and Flux-free Fusion Glass for Bulk Analysis of Granitoids by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostand Geoanal Res*, vol. 42, n° 4, Art. n° 4, déc. 2018, doi: 10.1111/ggr.12230.
- [37] C. Simons *et al.*, « Comparative study on the homogeneity of polymeric calibration materials using LA-ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 23, n° 7, p. 1038, 2008, doi: 10.1039/b719145f.
- [38] M. Thompson, J. E. Goulter, et F. Sieper, « Laser ablation for the introduction of solid samples into an inductively coupled plasma for atomic-emission spectrometry », *Analyst*, vol. 106, n° 1258, p. 32, 1981, doi: 10.1039/an9810600032.
- [39] S. E. Gilbert *et al.*, « Optimisation of laser parameters for the analysis of sulphur isotopes in sulphide minerals by laser ablation ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 29, n° 6, p. 1042-1051, 2014, doi: 10.1039/C4JA00011K.

- [40] D. G. Reading, I. W. Croudace, et P. E. Warwick, « Fusion Bead Procedure for Nuclear Forensics Employing Synthetic Enstatite to Dissolve Uraniferous and Other Challenging Materials Prior to Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 89, n° 11, Art. n° 11, juin 2017, doi: 10.1021/acs.analchem.7b00558.
- [41] D. Peters et T. Pettke, « Evaluation of Major to Ultra Trace Element Bulk Rock Chemical Analysis of Nanoparticulate Pressed Powder Pellets by LA-ICP-MS », *Geostand Geoanal Res*, vol. 41, n° 1, p. 5-28, mars 2017, doi: 10.1111/ggr.12125.
- [42] R. Hinton, B. Harte, et G. Witt-Eickschen, « Ion probe measurements of National Institute of Standards and Technology standard reference material SRM 610 glass, trace elements », *Analyst*, vol. 120, p. 1315-1319, 1995.
- [43] J. Kane, « A history of the development and certification of NIST glass SRMs 610-617 », *GEOSTANDARDS NEWSLETTER-THE JOURNAL OF GEOSTANDARDS AND GEOANALYSIS*, vol. 22, n° 1, p. 7-7-13, juin 1998.
- [44] M. Motelica-Heino, S. Rauch, G. M. Morrison, et O. F. X. Donard, « Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS », *Analytica Chimica Acta*, vol. 436, n° 2, p. 233-244, juin 2001, doi: 10.1016/S0003-2670(01)00967-9.
- [45] R. E. Russo, X. L. Mao, C. Liu, et J. Gonzalez, « Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, n° 9, Art. n° 9, 2004, doi: 10.1039/b403368j.
- [46] J. González, C. Liu, X. Mao, et R. E. Russo, « UV-femtosecond laser ablation-ICP-MS for analysis of alloy samples », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, n° 9, p. 1165-1168, 2004, doi: 10.1039/B403205E.
- [47] M. Neuilly et M. Neuilly, *Modelling and estimation of measurement errors*. Londres: Intercept [u.a.], 1999.
- [48] U. Fano, « Ionization Yield of Radiations. II. The Fluctuations of the Number of Ions », *Phys. Rev.*, vol. 72, n° 1, Art. n° 1, juill. 1947, doi: 10.1103/PhysRev.72.26.
- [49] V. Bora *et al.*, « Estimation of Fano factor in inorganic scintillators from time correlations », in *2015 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC)*, San Diego, CA, USA: IEEE, oct. 2015, p. 1-3. doi: 10.1109/NSSMIC.2015.7581943.
- [50] M. Guillong, I. Horn, et 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.*, vol. 18, n° 10, Art. n° 10, 2003, doi: 10.1039/B305434A.

Chapitre 3 : Dosages par LA-ICP-MS des éléments majeurs, mineurs et traces dans des matériaux de référence géologiques mis en forme par quatre méthodes de préparation différentes ; comparaison avec les dosages par dissolution des matériaux et mesures par ICP-AES et ICP-MS



I) Section introductive

1) Introduction, contexte et objectifs

Le chapitre précédent concernait l'étude des fluctuations des signaux obtenus par ablation laser de matériaux géologiques préparés suivant quatre méthodes différentes. Le présent chapitre est consacré aux analyses quantitatives par LA-ICP-MS pour les matériaux géologiques mis en forme en appliquant les quatre méthodes de préparation décrites dans le chapitre précédent. Dans la première partie de ce chapitre, les résultats obtenus par LA-ICP-MS pour les différentes méthodes de préparation décrites dans le chapitre 2 sont comparés entre eux. Dans la deuxième partie de ce chapitre, les résultats obtenus avec la méthode de préparation jugée la plus performante (meilleures justesses et incertitudes les plus faibles) sont comparés avec ceux de la méthode utilisée par Orano (dissolution des échantillons puis mesures par ICP-MS et ICP-AES).

Les difficultés majeures rencontrées lors d'analyses quantitatives par LA-ICP-MS sont les effets de matrice et le fractionnement élémentaire. Comme le fractionnement élémentaire dépend de la matrice, il est recommandé d'utiliser des étalons de matrice identique ou proche de celle des échantillons. Toutefois, plusieurs auteurs ont montré que l'analyse de perles de verre était peu impactée par ces phénomènes, contrairement aux pastilles. Dans l'étude présentée, l'étalonnage externe est réalisé avec d'autres matériaux de référence géologiques. Cependant, les matrices minérales de ces matériaux sont très variées (granite, microgabbro, zinnwaldite, syénite, gneiss dioritique, minerais de W et de Mo, greisen, etc.) et dont les teneurs en composants majeurs, silice et alumine, diffèrent largement entre elles.

Afin de minimiser l'influence des effets de matrice sur les dosages effectués à partir des pastilles, une étude approfondie de l'étalonnage est réalisée. Les effets de matrices peuvent différer d'un étalon à l'autre, car leurs compositions présentent des différences significatives (taux de silice et d'alumine). Cette étude comporte notamment une identification des points d'étalonnages les moins cohérents avec les autres à l'aide d'un traitement statistique. L'élimination de ces points d'étalonnage permet l'obtention de résultats plus justes. Les incertitudes de mesure avec et sans traitement statistique sont également comparées.

L'objectif de la première partie de ce chapitre est de comparer les résultats des mesures des concentrations élémentaires, en termes de justesse, d'incertitudes et de limites de détection, effectuées par LA-ICP-MS pour des matériaux géologiques préparés selon les quatre différentes méthodes de préparation décrites dans le chapitre précédent. Les justesses des résultats obtenus avec deux types d'étalons internes sont comparées : des éléments naturellement présents dans les matériaux et dont les concentrations sont certifiées (Mg et Gd) et des éléments ajoutés aux matériaux avant la mise en forme (Rh et In, voir chapitre 2). L'intérêt est de vérifier la possibilité d'utiliser des éléments internes ajoutés au cours de la préparation. La comparaison globale des méthodes permet de définir laquelle est la plus adéquate pour quantifier un grand nombre d'éléments dans les matériaux géologiques étudiés. La méthode présentant les meilleures performances (justesses et incertitudes) sera ensuite utilisée afin de préparer des concentrés miniers d'uranium. Les résultats obtenus spécifiquement pour ce type de matériaux seront présentés dans le chapitre 4.

Ce travail pouvant faire l'objet d'une publication scientifique, cette première partie du présent chapitre est rédigée sous forme d'un article intitulé « Dosage des éléments traces, mineurs et majeurs dans des

matériaux géologiques pulvérulents par couplage ablation laser – ICP-MS ; comparaison des performances entre quatre méthodes de préparation des échantillons ». Le projet d'article est présenté dans la section suivante avec les annexes.

La seconde partie du chapitre est consacrée à la comparaison des analyses quantitatives réalisées avec le couplage LA-ICP-MS et celles effectuées avec une méthode actuellement utilisée par Orano Mines. Cette dernière consiste en une mise en solution de l'échantillon par fusion alcaline puis des mesures élémentaires par ICP-AES ou ICP-MS. Les limites de détection obtenues avec les méthodes « solide » (perles de verre et mesures LA-ICP-MS) et « liquide » (dissolution par fusion alcaline et mesures par ICP-MS et ICP-AES) sont comparées. Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont également comparés avec les concentrations certifiées des matériaux de référence géologiques de différentes matrices minérales (granites, micrograbbro, zinnwaldite, syénite et une roche de composition non définie).

2) Synthèse des résultats présentés dans le projet de publication

a) Dosage des éléments traces et majeurs dans des matériaux géologiques pulvérulents par couplage ablation laser – ICP-MS ; comparaison des performances entre quatre méthodes de préparation des échantillons

Une dispersion importante des points d'étalonnage a été observée dans le cas des méthodes par pastillage. Un test de χ^2 (Khi carré), $\alpha = 95 \%$, a été appliqué afin d'identifier et de retirer les points d'étalonnage qui sont les moins cohérents avec les autres. Ce test statistique permet ainsi d'obtenir des coefficients de régression linéaire plus élevés pour les droites d'étalonnage et d'améliorer la justesse des résultats, sans augmenter les incertitudes. En effet, le zêta-score médian pour les échantillons pastillés est plus proche de 0 et l'écart interquartile est réduit dans la majorité des cas. Les coefficients de régression linéaire après retrait de certains points d'étalonnage s'approchent davantage de ceux obtenus avec les perles de verre, dont les analyses sont moins impactées par les effets de matrice que celles des pastilles. De plus, il apparaît que ce sont les étalons dont les teneurs en silice et en alumine diffèrent le plus de celles de la majorité des étalons (en l'occurrence ceux qui présentent les plus faibles teneurs en silice et en alumine) qui sont le plus souvent retirés. Ce phénomène pourrait être expliqué par un fractionnement élémentaire dépendant des teneurs en silice et en alumine.

Les limites de détection sont définies à partir d'un blanc constitué de silice pure (99,9 %). Elles varient largement entre les méthodes de préparation et les éléments. Elles sont en moyenne de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de ng/g (ppb). Les limites de détection sont plus élevées pour la méthode MixGlue/WC avec une médiane à 0,35 ppm. Aucune tendance nette n'a été observée entre les méthodes par pastillage et les deux méthodes de broyage (PTFE et WC). Les éléments les plus légers et les plus abondants (Fe, Ca, Ti) ou pour lesquels des contaminations sont constatées (Cr, Ni) présentent les limites de détection les plus élevées. Au contraire, les limites de détection les plus faibles sont logiquement obtenues pour les éléments les moins abondants (terres rares lourdes, Ag, Cd, Sb, Tl).

Il apparaît que les concentrations mesurées sont globalement en bon accord avec les valeurs certifiées (zêta-scores compris entre -2 et +2) pour toutes les méthodes de préparation qui nécessitent un pastillage, à condition d'utiliser un élément constitutif des échantillons comme étalon interne (Mg et Gd dans l'étude). Les deux méthodes qui présentent les incertitudes de mesure les plus faibles sont SolGel/WC et GlassB (incertitudes médianes à $\approx 18,5 \%$ contre plus de 24 % pour les autres méthodes). Dans le cas de l'utilisation

de l'In en tant qu'étalon interne, seules les méthodes GlassB et VanBind/WC présentent des résultats justes pour les trois matériaux de référence certifiés utilisés en tant qu'échantillons. Pour les autres méthodes, les biais observés pourraient être dus à une incorporation hétérogène de l'In dans les microvolumes analysés. En effet, cet élément ne se trouve pas dans la même phase que les analytes, car il reste en périphérie des grains minéraux. La sensibilité mesurée pour l'In dépendrait donc de la granulométrie des échantillons pastillés. Malgré cela, les incertitudes de mesure sont systématiquement plus faibles lorsque l'In est utilisé en tant qu'étalon interne étant donné que l'incertitude sur sa concentration est plus faible que celles de Mg et Gd. La plus faible incertitude combinée élargie médiane, 9,6 %, est obtenue pour la méthode GlassB. Dans le cas de la méthode VanBind/WC, l'incertitude combinée élargie médiane est de 19,2 %.

b) Comparaison de deux méthodes d'analyse multi-élémentaire de solides pulvérulents basées sur la fusion alcaline : formation de perles de verre puis mesures par LA-ICP-MS et dissolution du mélange fondu puis mesure par ICP-MS et ICP-AES.

La comparaison montre que les deux méthodes (formation de perles de verre par fusion alcaline puis mesures par LA-ICP-MS et dissolution par fusion alcaline puis mesures ICP-MS et ICP-AES) permettent l'obtention de résultats en accord avec les certificats des échantillons pour la plupart des éléments analysés. Les zêta-scores médians des résultats des analyses de perles de verre par LA-ICP-MS sont plus faibles que ceux des résultats des analyses par dissolution et mesures ICP-MS et ICP-AES. Les teneurs mesurées par voie liquide sont systématiquement sous-estimées, ce qui résulterait d'une perte en analytes au cours de la préparation des échantillons ou d'une dissolution incomplète des échantillons. Les éléments qui ne sont pas quantifiés correctement ne sont pas les mêmes pour les deux méthodes. Ainsi, des biais sont observés pour Co, Ni, Cu, Zn et Cd dans le cas de la méthode solide et pour Fe, Rb, Cs dans le cas de la méthode liquide. Les limites de détections instrumentales du couplage LA-ICP-MS sont globalement inférieures (de l'ordre de la ppb) à celles de l'ICP-AES (de l'ordre de quelques centaines de ppb). Concernant les LOD de cinq éléments mesurés par LA-ICP-MS et par ICP-MS, les LOD médianes sont respectivement de 2,5 et 0,58 ppb.

3) Conclusions et perspectives

Cette étude montre que la qualité de l'étalonnage pour les méthodes par pastillage est dépendante de la matrice des étalons. L'application d'un test de χ^2 conduit au retrait de certains points d'étalonnage, qui correspondent généralement aux étalons dont les proportions de silice et d'alumine sont les plus élevées. Par ce retrait, des résultats plus justes sont obtenus sans dégradation significative des incertitudes de mesure.

L'analyse des perles de verre formées par fusion alcaline permet l'obtention de résultats justes aussi bien avec un étalon interne qui est l'un des éléments constitutifs des étalons et des échantillons (Mg et Gd) qu'avec un élément ajouté au cours de la préparation (In). De plus, les incertitudes les plus faibles sont obtenues avec cette méthode, ce qui est à relier aux plus faibles fluctuations de signaux décrites dans le chapitre 2. Toutefois, cette méthode présente les limites de détection les plus élevées. Si des limites de détection plus faibles que celles obtenues à partir des perles de verre sont requises, il est alors possible

d'utiliser la méthode VanBind/WC. En effet, cette méthode permet l'obtention de résultats justes en utilisant un élément ajouté au cours de la préparation en tant qu'étalon interne tout en présentant des limites de détection plus faibles que celles de la méthode GlassB (médiane à 15 ppb contre 34 ppb pour les perles de verre). Des incertitudes plus élevées sont toutefois obtenues, avec une incertitude médiane de 19,2 % contre 9,6 % pour les perles de verre.

Dans la seconde partie du chapitre, les performances des analyses par LA-ICP-MS à partir des perles de verre ont été comparées à celles d'une méthode de mise en solution de l'échantillon par fusion alcaline suivie de mesures élémentaires par ICP-MS et ICP-AES pratiquée au CIME. Il s'avère que les mesures réalisées avec le couplage LA-ICP-MS présentent des zêta-scores plus proches de zéro que la méthode liquide. Ainsi, les mesures LA-ICP-MS conduisent à l'obtention de résultats globalement plus proches des valeurs certifiées. Toutefois, lors des essais réalisés, certains éléments (Co, Ni, Cu, Zn et Cd) n'ont pu être quantifiés que par la méthode liquide. Inversement, d'autres éléments (Fe, Rb et Cs) n'ont pu être quantifiés que par la méthode solide. Dans le cas de l'analyse de concentrations très faibles, de l'ordre de la ppb, il est indispensable d'utiliser la méthode liquide avec détection par ICP-MS, car les mesures par ICP-AES et LA-ICP-MS ne permettent pas d'atteindre des limites de détection aussi basses. Ainsi, la méthode développée au cours de ce travail de thèse présente des performances globalement comparables à celles de la méthode de mise en solution par fusion alcaline pour les analyses multi-élémentaires de matériaux géologiques.

Les perspectives de ce travail sont semblables à celles du chapitre 2 : la reproduction de l'étude pour les autres matrices intéressant les deux entités parties prenantes de la thèse (résines, concentrés miniers d'uranium, etc.), la comparaison des résultats avec d'autres méthodes de préparation comme le frittage, ou le pastillage d'échantillons après application de méthodes de broyage différentes et plus efficaces (autres matériaux de broyages, broyages plus longs, techniques de broyage plus poussées qui produisent une granulométrie nanométrique). Les mêmes échantillons et étalons pourraient également être analysés avec d'autres ensembles instrumentaux (lasers excimères de plus faibles longueurs d'onde, laser fs ou ps, ICP-MS à temps de vol, etc.) pour déterminer si les effets décrits plus hauts sont atténués ou non.

II) Projet de publication : Dosage des éléments traces, mineurs et majeurs dans des matériaux géologiques pulvérulents par couplage ablation laser – ICP-MS ; comparaison des performances entre quatre méthodes de préparation des échantillons

Michaël Susset¹, Axelle Leduc--Gauthier¹, Cécile Pascual¹, Anne-Claire Humbert¹, Fabien Pointurier¹,
Christophe Pécheyran²

¹CEA, DAM, DIF, F-91297, Arpajon, France.

²Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Avenue de l'Université, 64012 PAU cedex, France.

1) Abstract

Dans cette étude, les résultats du dosage de 55 éléments chimiques par LA-ICP-MS obtenus avec quatre méthodes de préparation d'échantillons géologiques sont comparés : la formation de perles de verre par fusion alcaline, le mélange avec une colle puis pastillage, le mélange avec un liant organique puis pastillage et la mise en œuvre d'un procédé sol-gel puis pastillage. 12 matériaux de référence certifiés (MRC) ont été préparés selon les quatre méthodes et analysés. Ces matériaux sont majoritairement constitués de silice (entre 47 et 76 %) et d'alumine (entre 11,32 et 20,69 %). Leurs matrices présentent ainsi des différences significatives, par leurs teneurs variables en silice et en alumine, mais aussi par rapport aux teneurs des impuretés les plus abondantes (concentrations de l'ordre du mg/g pour Fe, Ca, Mg, Mn). Certains MRC jouent le rôle d'échantillons inconnus et les autres sont utilisés pour l'étalonnage. Les courbes d'étalonnage obtenues avec des MRC sous forme de pastilles présentent des coefficients de détermination moins bons (R^2 médian entre 0,82 et 0,92) que ceux des perles de verre (R^2 médian de 0,98). Toutefois, le retrait de certains points d'étalonnage par un test statistique de χ^2 permet de s'approcher de la qualité d'étalonnage obtenue avec les verres et d'obtenir des résultats plus proches des valeurs certifiées, sans augmenter les incertitudes de mesure. Les points d'étalonnage retirés correspondent généralement aux matériaux étalons dont les teneurs en silice et en alumine diffèrent le plus de celles des autres étalons. Cette étude montre que des résultats justes sont obtenus pour la plupart des éléments analysés pour l'ensemble des méthodes de préparation décrites à condition d'utiliser un élément constitutif de l'échantillon en tant qu'étalon interne (Mg et Gd). Les incertitudes combinées élargies les plus faibles sont obtenues pour l'analyse de perles de verre et de pastilles préparées par un procédé sol-gel et après broyage avec des matériaux en WC (valeurs médianes des incertitudes à $\approx 18,5$ % contre plus de 24 % pour les autres méthodes). Des incertitudes plus faibles sont obtenues par étalonnage interne avec In, ajouté au cours des préparations des échantillons et des étalons. En effet, les incertitudes sur les concentrations en In ajoutées aux échantillons et aux étalons sont beaucoup plus faibles que celles sur les éléments internes Mg et Gd présents dans les matériaux. Toutefois, des biais systématiques pour l'ensemble des éléments sont observés pour la majorité des méthodes par pastillage. Ces biais sont probablement causés par le fait qu'à l'échelle des microvolumes analysés, l'In n'est pas intégré aux particules minérales qui subsistent après le broyage, ce qui produirait une forte dépendance à l'égard de la matrice des matériaux. Seules les méthodes par mélange avec l'acide vanillique après broyage avec des matériaux en WC et la fusion alcaline permettent l'obtention de résultats justes pour les trois MRC analysés lorsque l'In est utilisé comme étalon interne. Les

incertitudes combinées élargies médianes sont de 19,2 et 9,8 % respectivement. Enfin, l'analyse de perles de verre ne permet pas d'atteindre des limites de détection aussi basses que les méthodes par pastillage en raison d'une plus forte dilution de l'échantillon (d'environ un facteur 11 dans les perles) et des impuretés présentes dans les fondants.

Mots-clés : LA-ICP-MS ; perle de verre ; pastille ; analyses multi-élémentaires, éléments traces.

2) Introduction

Depuis son introduction par Gray en 1985 [1], le couplage ablation laser – ICP-MS est utilisé par certains laboratoires pour réaliser des analyses multi-élémentaires directes, sans préparation chimique. En effet, la dissolution de l'échantillon nécessite souvent l'utilisation d'acides forts et peut durer plusieurs jours [2–5]. Les domaines d'application du couplage ablation laser -ICP-MS sont divers, avec l'analyse d'échantillons géologiques [6–20], nucléaires [21–23], biologiques [24–29], archéologiques [30], [31], etc. L'analyse multi-élémentaire de matériaux pulvérulents nécessite une étape de mise en forme de l'échantillon afin d'obtenir une préparation homogène avec une bonne résistance mécanique. En effet, les hétérogénéités dégradent la répétabilité des mesures par LA-ICP-MS. Une bonne résistance mécanique permet d'éviter la dispersion de particules au sein de la chambre d'ablation et du laboratoire et prévient les contaminations croisées. La préparation des échantillons et l'étalonnage avec des étalons de compositions appropriées sont des points clés des analyses multi-élémentaires par LA-ICP-MS. Plusieurs méthodes de préparation des échantillons pour le couplage LA-ICP-MS ont été présentées et décrites dans la littérature. Parmi ces méthodes, on distingue la fusion alcaline avec [32], [33] ou sans fondant [34] qui permet l'obtention de verres et le pastillage avec [35–38] et sans liant [39], [40] généralement précédé d'une étape de broyage. Les méthodes par fusion permettent d'obtenir des matériaux plus homogènes que les méthodes par pastillage [34]. Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont montré que les signaux issus des analyses des perles de verre par LA-ICP-MS sont plus stables que ceux obtenus à partir des pastilles (chapitre 2). Toutefois, il est établi que la température de fusion élevée entraîne la perte partielle de certains éléments volatils (As, Cd, Cs, Se, etc.) [41], [42].

Pour les dosages multi-élémentaires par LA-ICP-MS, un étalonnage externe est généralement utilisé [15], [19], [21], [33], [36], [37], [43–48]. L'idéal est de disposer de matériaux de référence dont les concentrations en éléments d'intérêt sont certifiées (MRC – *Certified Reference Materials*) et dont la matrice est identique ou très proche de celle des échantillons (*matrix-matching calibration* [49], [50]). En effet, cela permet d'annuler ou de minimiser l'effet du fractionnement élémentaire qui dépend fortement de la matrice [51]. Malheureusement, il existe trop peu de tels matériaux pour couvrir l'intégralité des besoins analytiques, à la fois au niveau des matrices et des éléments à doser, en particulier lorsque ces derniers sont nombreux. Les teneurs de certains éléments sont rarement certifiées (As, Au, Hg, Ir, Os, Re, Rh, Se, etc.). Pour d'autres types de matériaux, comme les résines, aucun MRC n'est disponible. Ainsi, les laboratoires sont souvent amenés à utiliser des étalons de matrices différentes de celles de l'échantillon (*non-matrix matching calibration*). Il peut s'agir de liquides [52] ou de solides de matrices différentes [33], [53], [54]. Si un seul MRC de même matrice et certifié pour les éléments d'intérêt est disponible, alors certains laboratoires réalisent l'étalonnage avec un seul point de calibration [33], [43–45], [48], [55]. Enfin, certains laboratoires préparent des étalons de travail à façon avec une matrice aussi proche que possible de celle des échantillons [19], [21], [36], [37], [46], [47]. Dans ce cas, il ne s'agit pas de MRC, mais d'étalons de travail.

Le cas des perles de verre est un peu particulier. En effet, la dilution de l'échantillon par une quantité plus importante de fondant atténue les différences de matrices entre les échantillons et les matériaux de référence de natures différentes. Les risques de biais engendrés par un étalonnage avec des matériaux de matrices différentes sont alors plus faibles [56], [57].

Enfin, il est nécessaire de disposer d'un étalon interne dont la concentration est connue dans tous les échantillons et étalons. Il peut s'agir d'un isotope d'un élément chimique préexistant dans les matériaux (échantillons et étalons) et dont la concentration a été déterminée préalablement [38], [58]. Dans le cas de l'analyse d'échantillons totalement inconnus, l'ajout d'un étalon interne aux échantillons et éventuellement aux étalons est indispensable. Cet étalon interne est généralement introduit sous forme liquide [36], [37], [59], [60].

Les performances des méthodes de quantification par étalonnage externe par LA-ICP-MS sont dépendantes du type d'échantillon, de sa granulométrie, de la méthode d'étalonnage et de la méthode de préparation, mais également du type de laser, des paramètres d'ablation, du type d'ICP-MS et de ses paramètres de fonctionnement, et enfin de la méthode de traitement statistique des signaux obtenus. Les performances des méthodes de préparation pour l'analyse de solides par LA-ICP-MS sont souvent décrites pour un type de laser, un type d'échantillon, un nombre restreint d'éléments et parfois comparées avec une seule autre méthode d'analyse. Cela rend difficile une évaluation globale des performances de ces méthodes. La comparaison de plusieurs méthodes de préparation est une aide importante pour l'analyse des impuretés dans des échantillons pulvérulents par LA-ICP-MS. Dans cette étude, les échantillons sont préparés selon quatre méthodes différentes avant leur quantification par étalonnage externe avec des matériaux de matrices minérales variées. À notre connaissance, la comparaison des performances d'analyses multi-élémentaires réalisées pour des matériaux géologiques pulvérulents, mis en forme de solides continus selon quatre méthodes différentes, n'a jamais été publiée précédemment. Les quatre méthodes de préparation sont : la fusion alcaline pour former une perle de verre, le pastillage avec un liant organique suivi d'un broyage et d'un pastillage, le mélange avec une colle suivi d'un broyage et d'un pastillage et le procédé sol-gel également suivi d'un broyage et pastillage. Les dosages de 55 éléments par LA-ICP-MS dans trois MRC géologiques mis en forme par les quatre méthodes sont comparés selon trois critères : les limites de détection (LOD), la justesse des résultats (par le calcul des zêta-scores) et leurs incertitudes. Les résultats obtenus avec l'utilisation d'un étalon interne constitutif de l'échantillon ou d'un étalon interne ajouté sous forme liquide sont comparés.

3) Matériel and méthodes

a) Instrumentation

Les analyses ont été réalisées avec un Element XR ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Allemagne). L'instrument est équipé de l'option "jet interface" (Thermo Fisher Scientific) qui permet d'améliorer la sensibilité. Le système de détection comprend : un SEM (Multiplicateur d'Électrons Secondaires) en mode comptage d'ions (pour les signaux inférieurs à $\approx 5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) ou en mode analogique (de $\approx 5 \times 10^5$ à $\approx 2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$), relayé par une cage de Faraday lorsque les signaux sont supérieurs à $\approx 2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Un système d'ablation laser nanoseconde LSX-213-G2+ (Teledyne CETAC, Omaha NE, United States) a été utilisé. L'ablation laser est réalisée sous forme de lignes d'ablation. Les principaux paramètres analytiques de l'ablation laser sont donnés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Principaux paramètres du système d'ablation laser.

Cellule d'ablation	HelEx avec un système ARIS
Longueur d'onde	213 nm
Gaz : - He	0,45 L/min
- N ₂	12 mL/min
Taille de spot	100 µm
Vitesse de balayage	10 µm/s
Fréquence	20 Hz
Fluence	15, 14, 13 et 11 J/cm ² *

* : respectivement pour les perles de verre, le mélange avec une colle, par procédé sol-gel et le mélange avec un liant organique.

Tous les broyages décrits dans la partie consacrée aux préparations des échantillons ont été réalisés avec un broyeur MM400 (Retsch, The Netherlands). La presse à pastiller utilisée est une presse hydraulique Atlas Manual 15T (Specac, Orpington, Royaume-Uni). Les moules utilisés permettent la conception de pastilles de 5 et 6 mm de diamètre.

b) Matériaux de référence certifiés

Douze matériaux de référence certifiés de différentes origines géologiques, appelés "géostandards", ont été analysés. Ces matériaux sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Liste des MRC utilisés, nature géologique et origine de ces matériaux.

Matériau de référence certifié	Nature	Origine
AC-E	Granite	CRPG, CNRS, France
GA*		
GH		
GS-N		
PM-S		
ZW-C*	Microgabbro	China National Analysis Center for Iron and Steel, China
NCS DC73301*	Zinnwaldite	
NCS DC73302	Roche à composition non définie	CANMET, Canada
SY-3	Syénite	
SY-4	Gneiss dioritique	
MP-2a	Minerai de W et de Mo	Breitländer Eichproben und Labormaterial GmbH, Germany
GnA	Greisen	

*MRC utilisé en tant qu'échantillon.

Parmi ces matériaux, trois ont été considérés en tant qu'échantillons : GA, NCS DC73301 et ZW-C. Ces matériaux ont été sélectionnés, car ils présentent des concentrations en éléments majeurs

significativement différentes (Matériel Supplémentaire 1). Par ailleurs, les concentrations certifiées de ces matériaux sont, pour la plupart des éléments, comprises dans les gammes d'étalonnage formées à partir des 9 autres MRC.

Un échantillon de silice pure (billes de 0,5 µm de diamètre, 99,9 % de pureté, Thermo Scientific) a été préparé en suivant les quatre protocoles et a été utilisé comme blanc pour l'estimation des limites de détection (LOD – *Limit of Detection*).

c) Paramètres d'acquisition et schéma d'ablation

Pour chaque ligne d'ablation (voir description ci-dessous), 44 nucléides de 40 éléments différents ont été analysés en basse résolution (R = 300) : ⁹Be, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹³Nb, ^{95,97}Mo, ¹⁰³Rh, ¹⁰⁷Ag, ¹¹¹Cd, ¹¹⁵In, ¹¹⁸Sn, ¹²¹Sb, ¹²⁵Te, ¹³³Cs, ^{137,138}Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁷⁸Hf, ¹⁸¹Ta, ¹⁸²W, ¹⁹⁷Au, ²⁰¹Hg, ²⁰⁵Tl, ^{206,207,208}Pb, ²⁰⁹Bi, ²³²Th et ²³⁸U. 22 nucléides de 20 éléments ont été mesurés en moyenne résolution (R = 4000) : ²⁴Mg, ²⁷Al, ³⁹K, ⁴⁴Ca, ⁴⁵Sc, ⁴⁷Ti, ⁵¹V, ^{52,53}Cr, ⁵⁵Mn, ^{56,57}Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁶⁹Ga, ⁷²Ge, ⁷⁵As, ⁷⁷Se, ¹⁰³Rh et ¹¹⁵In.

Le Pb a été quantifié en additionnant les intensités des signaux obtenus pour les trois isotopes analysés. Le cas échéant, les résultats obtenus à partir de différents isotopes du même élément sont en bon accord (cas des éléments Cr, Fe, Mo et Ba).

Le W n'a pas été analysé lorsqu'une étape de broyage est effectuée avec le matériau WC (carbure de tungstène) pour éviter la saturation du détecteur. De même, le Rb n'a pas été analysé dans le matériau ZW-C préparé sous forme de pastille à cause de sa forte teneur (8500 ± 180 ppm) et sa faible dilution dans les pastilles (plus de 50 % de l'échantillon dans les pastilles). De même, les concentrations en Al et K sont très élevées dans les géostandards. L'analyse de ces éléments dans les pastilles entraînerait une saturation de la cage de Faraday. Ces éléments ont donc été analysés uniquement dans le cas des perles de verre, pour lesquelles la dilution importante (fraction massique de l'échantillon dans la perle de verre ≈ 8,6 %) avec les fondants diminue la concentration de ces éléments dans les perles à un niveau compatible avec la gamme de mesure de la cage de Faraday.

Le temps total d'ablation pour une ligne est de 7,7 minutes, les temps d'acquisition et les paramètres instrumentaux sont décrits dans le Tableau 25. Trois lignes d'ablation ont été réalisées pour chaque préparation.

Tableau 25 : Paramètres d'acquisition de l'ICP-MS.

Paramètre	Basse résolution (LR)	Moyenne résolution (MR)
Sample time (ms)	5	10
Sample per peak	30	30
Integration window (%)	11	31
Mass window (%)	11	110
Runs	100	30
Temps d'analyse par nucléide et par réplique de mesure (s)	1,5	9,9

d) Traitement des données

Les signaux sont normalisés par rapport à l'étalon interne après l'élimination des mesures qui s'écartent au-delà de \pm trois fois l'écart-type autour de la moyenne des mesures. Une méthode de régression linéaire pondérée, adaptée du travail de Mermet [61], a été utilisée pour l'étalonnage. Tous les calculs pour la normalisation du signal, l'étalonnage, les limites de détection et le calcul des incertitudes élargies combinées sont décrits dans le Matériel Supplémentaire 2. Tous les résultats ont été traités avec un code VBA dans Microsoft Excel. Pour évaluer l'exactitude des résultats, les zêta-scores ont été calculés (Matériel Supplémentaire 2). La formule de calcul des LOD est la suivante :

$$LOD = \frac{3\sigma_{blanc}}{S_x}$$

Avec S_x , la sensibilité de l'élément analysé et σ_{blanc} , l'écart-type de mesure des trois lignes d'ablation du blanc.

Les éléments chimiques Gd et Mg, présents initialement dans les matériaux, ont été choisis comme étalons internes respectivement pour la normalisation des signaux des éléments analysés en basse et moyenne résolutions. Ces éléments ont été choisis, car les incertitudes élargies sur leurs concentrations dans les certificats sont parmi les plus faibles, inférieures à 30 % à $k = 2$, dans la majorité des MRC. De l'In a également été ajouté en tant qu'étalon interne dans une optique de comparaison.

Pour certains éléments, nous avons observé qu'un ou plusieurs points d'étalonnage s'écartent significativement de la droite d'étalonnage. L'élimination de ces points améliore considérablement le coefficient de détermination de la droite d'étalonnage (R^2). Malgré le choix d'étalons de matrices proches, l'impact des différences entre les matrices sur les étalonnages pourrait être la cause de ces écarts. Pour identifier de manière rigoureuse et reproductible les points à retirer, un test statistique doit être appliqué. La loi de χ^2 et les tests associés (adéquation, homogénéité et indépendance) ont déjà été employés dans le cas de régressions linéaires, pondérées ou non, et d'analyses quantitatives dans divers domaines [62–67]. Dans le cas d'analyses multi-élémentaires par LA-ICP-MS de matériaux géologiques, Kill [66] a utilisé la loi de χ^2 pour l'analyse d'éléments traces dans des clinopyroxènes (les pyroxènes sont des minéraux du groupe des inosilicates). Dans cette étude, un test de χ^2 a été appliqué afin de montrer que l'utilisation du MRC USGS GSE en tant qu'étalon permet l'obtention de résultats plus justes qu'avec un verre NIST 612. Dans une autre étude, Kill & Jung [67] ont utilisé un test de χ^2 afin de vérifier le bon accord entre les concentrations mesurées par LA-ICP-MS dans des poudres de roches préparées par fusion alcaline et des concentrations certifiées. L'utilisation d'un test de χ^2 en chimie analytique, afin de vérifier l'adéquation de mesures avec des valeurs attendues, est donc relativement répandue.

Le test sélectionné et appliqué dans l'étude présentée dans ce document est le test de χ^2 d'adéquation. Le principe de ce test est de vérifier si le point d'étalonnage déterminé expérimentalement pour une concentration donnée correspond au point théorique pour cette concentration situé sur la droite d'étalonnage définie par les autres points d'étalonnage. Pour tester un point d'étalonnage, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression, sans le point testé, sont calculées. Au regard de la concentration correspondante au point d'étalonnage testé, l'intensité de signal normalisé théorique, $y_{théorique}$, est estimée. Ensuite, le calcul suivant est effectué :

$$x = \frac{(y_{\text{mesuré}} - y_{\text{théorique}})^2}{y_{\text{théorique}}}$$

Si x est inférieur à la valeur renvoyée par la table de χ^2 , pour un intervalle de confiance α et un nombre de degrés de liberté donnés, alors le point d'étalonnage est conservé. Dans cette étude, un intervalle de confiance à 95 % a été utilisé. Le nombre de degrés de liberté correspond au nombre de points d'étalonnage utilisés pour le test, sans compter le point testé, moins 1. Dans le cas où plusieurs points d'étalonnage ne vérifient pas la condition, alors seul le point pour lequel x est le plus grand est retiré. Ce processus est ensuite répété jusqu'à ce qu'aucun point ne soit considéré comme étant à retirer. En amont de ce test, les points d'étalonnage dont les concentrations sont inférieures aux LOD de l'élément considéré sont retirés.

Enfin, seules les concentrations mesurées incluses dans la gamme d'étalonnage sont conservées, avec une tolérance de +20 % au-dessus de la concentration la plus élevée de la gamme d'étalonnage et -20 % en dessous de la concentration la plus faible de la gamme d'étalonnage.

e) Méthodes de préparation des échantillons

Les méthodes de préparation des échantillons considérées dans cette publication ont été décrites plus en détail dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Elles sont brièvement résumées dans la suite :

- La méthode de mélange avec une colle (MixGlue) est inspirée de l'étude de Klemm & Bombach [37]. Le matériau pulvérulent est mélangé avec une colle liquide (méthacrylate de méthyle) et du nitrate d'ammonium. Une fois sec, le mélange est broyé puis comprimé sous une pression de 4 T pour former une pastille de 6 mm de diamètre.
- La méthode de mélange avec un liant organique (VanBind) consiste à mélanger le matériau avec de l'acide vanillique utilisé comme liant [35]. Le mélange est également broyé puis comprimé sous une pression de 2 T pour former des pastilles de 5 mm de diamètre.
- Le procédé sol-gel (SolGel) mis en œuvre est inspiré des travaux de Hubová *et al.* [36]. Il implique un processus de gélification du mélange du matériau avec du tétraéthoxysilane, puis une réaction d'hydrolyse et de condensation. Le mélange séché est broyé puis comprimé sous une pression de 4 T pour constituer des pastilles de 6 mm de diamètre.
- La méthode de fusion alcaline pour la préparation de perles de verre (GlassB) est basée sur le mélange de l'échantillon avec des fondants (métaborate et tétraborate de lithium). Le mélange est fondu par chauffage à 1055 °C et, après refroidissement, forme les perles de verre.

4) Résultats

Les coefficients de détermination avec et sans retrait de points d'étalonnage par le test de χ^2 sont présentés dans la Figure 32. La normalisation a été effectuée avec les étalons internes Mg et Gd. Deux exemples d'étalonnage avec et sans réjection sont donnés dans la Figure 33.

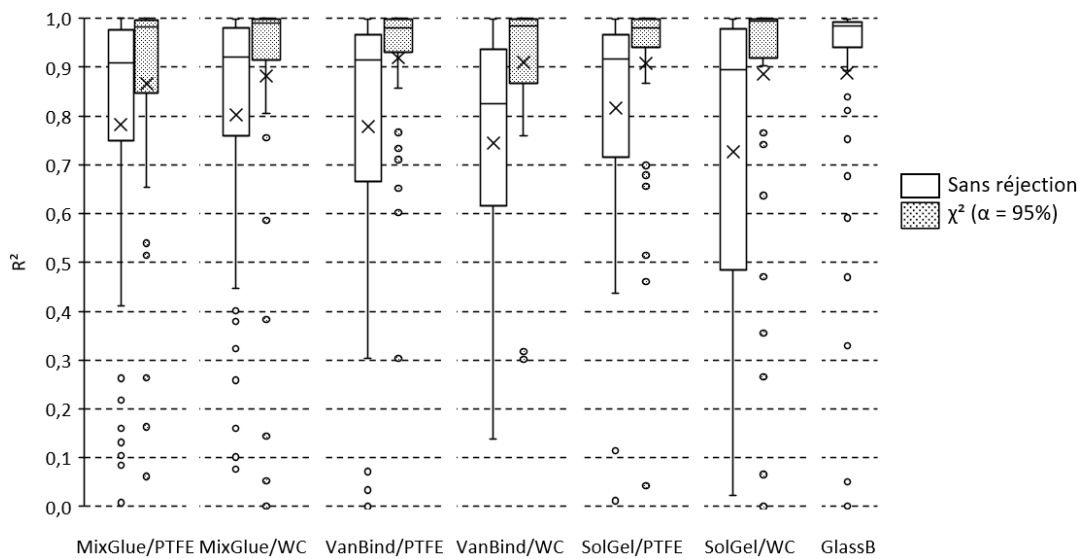


Figure 32 : Graphique représentant les coefficients de détermination des régressions linéaires obtenus, pour les différentes méthodes de préparation avec et sans test de χ^2 pour le retrait de points d'étalonnage. Normalisation par Mg et Gd. Chaque étalonnage comprend au moins trois points. Les croix correspondent aux moyennes, les côtés inférieurs et supérieurs des rectangles aux premiers et troisièmes quartiles, les traits intermédiaires dans les rectangles aux valeurs médianes, les bornes inférieures et supérieures des barres aux valeurs minimales et maximales et les ronds à des valeurs considérées comme anormales par MS Excel (uniquement pour le choix du minimum et du maximum).

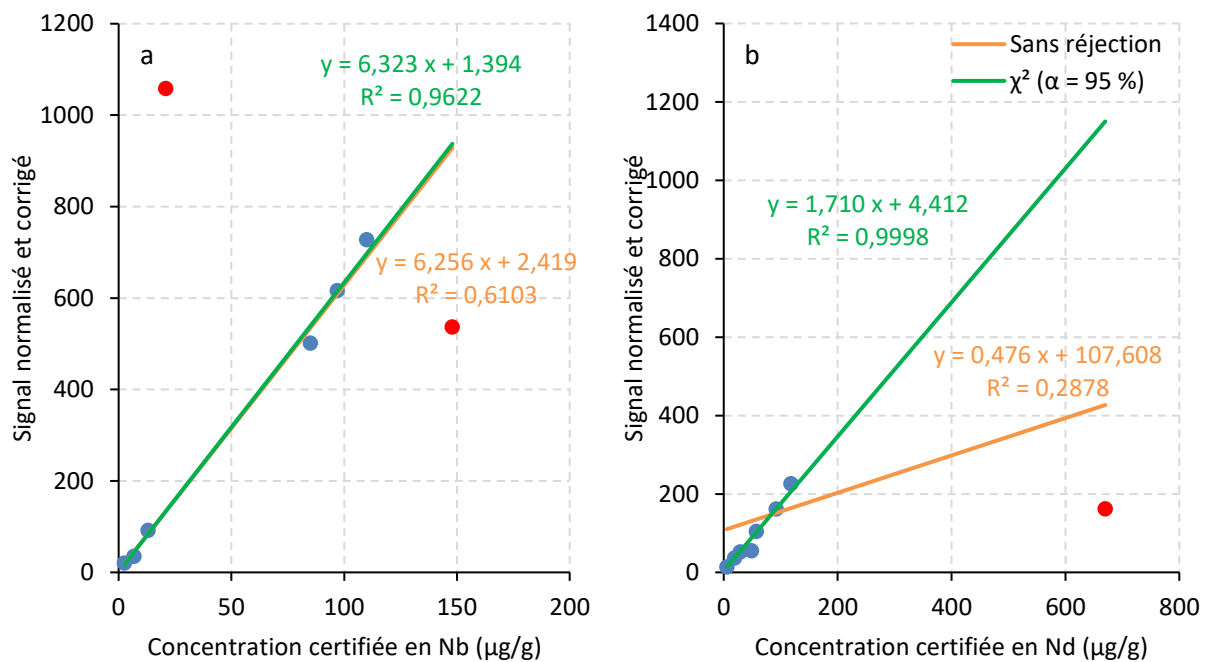


Figure 33 : Exemple de droites d'étalonnage avec et sans traitement statistique pour la méthode VanBind/WC et normalisation par Gd pour : (a) Nb et (b) Nd. Les points rouges ($n = 3$) sont les points d'étalonnage supprimés par le test de χ^2 ($\alpha = 95\%$).

D'après la Figure 32, les coefficients de détermination obtenus sont globalement plus faibles pour les perles de verre que pour les pastilles lorsqu'aucun point d'étalonnage n'est retiré. Toutefois, l'élimination de certains points d'étalonnage, ici avec un test de χ^2 , pour les méthodes par pastillage permet de s'approcher des performances obtenues pour les perles de verre sans réjection. Pour les étalonnages réalisés avec les

matériaux préparés par pastillage, les R^2 médians sans élimination de points d'étalonnage par test de χ^2 sont compris entre 0,82 et 0,92 contre plus de 0,98 avec élimination de points d'étalonnage.

La proportion de points d'étalonnage retirés pour les pastilles est d'environ 30 %. Il est important de préciser que, dans certains cas, les points d'étalonnage retirés correspondent aux concentrations les plus élevées. Ceci induit une diminution de la gamme d'étalonnage et donc, de la gamme des concentrations analysables.

Les zêta-scores et les incertitudes combinées élargies des concentrations mesurées sont également influencés par l'élimination d'une partie des points d'étalonnage via le test de χ^2 . Leurs valeurs médianes ainsi que leurs écarts interquartiles sont présentés dans le Tableau 26.

En complément, le nombre d'étalonnages considérés comme acceptables ($R^2 \geq 0,7$ et $n \geq 3$) est également indiqué.

Dans la majorité des cas, l'utilisation du test de χ^2 , pour $\alpha = 95 \%$, permet une diminution des zêta-scores médians, mais également une diminution de l'écart interquartile des zêta-scores, indiquant ainsi une amélioration globale de la justesse des résultats. De plus, le nombre de nucléides pour lesquels un étalonnage viable est obtenu augmente systématiquement pour les méthodes de préparation qui comportent une étape de pastillage. Toutefois, le nombre d'étalonnages acceptables reste inférieur à celui obtenu avec les perles de verre. Par contre, les incertitudes combinées élargies des résultats ne varient pas significativement avec et sans élimination de points d'étalonnage. Pour la suite de cette étude, un test de χ^2 à 95 % est systématiquement appliqué pour les méthodes par pastillage.

De nombreux éléments n'ont pas pu être dosés à cause d'un étalonnage incorrect (R^2 inférieurs à 0,7 et considérés comme trop faibles, de gammes d'étalonnage trop restreintes, d'un nombre insuffisant de concentrations certifiées) avec Mg et Gd en tant qu'étalons internes. Au final, dans le cas des MRC GA et NCS DC73301, 32 % des éléments d'intérêt n'ont pas pu être dosés pour les pastilles, faute d'étalonnages satisfaisants, contre environ 20 % dans le cas des perles de verre. Dans le cas du matériau ZW-C, dont les teneurs élémentaires sont globalement élevées et souvent en dehors de la gamme d'étalonnage, ces taux sont accrus et sont d'environ 50 % pour les quatre méthodes de préparation. Toutefois, lorsque l'étalonnage est satisfaisant, près de 89 % des concentrations mesurées ont un zêta-score compris entre -2 et +2 pour les différentes méthodes de préparation et les trois MRC (avec ou sans réjection statistique de χ^2). Ainsi, lorsque l'étalonnage est jugé satisfaisant, les différentes méthodes de préparation permettent l'obtention d'une majorité de résultats en accord avec les valeurs certifiées. Le facteur limitant pour le dosage d'un nombre plus important d'éléments par LA-ICP-MS est la disponibilité de matériaux étalons avec des concentrations certifiées en éléments d'intérêt qui s'étendent sur plusieurs ordres de grandeur.

Les limites de détection sont synthétisées dans la Figure 34. D'après la formule, les LOD sont en partie proportionnelles aux fluctuations des signaux et inversement proportionnelles à la sensibilité relative. Seuls les éléments pour lesquels une régression linéaire satisfaisante ($R^2 \geq 0,7$ et $n \geq 3$) ont été pris en compte.

Tableau 26 : Zêta-scores et incertitudes combinées élargies médians et écarts interquartiles pour les différentes méthodes et MRC échantillons. Étalonnage interne avec Mg et Gd.

		MixGlue/PTFE		MixGlue/WC		VanBind/PTFE		VanBind/WC		SolGel/PTFE		SolGel/WC		GlassB
		Sans réjection	χ^2 ($\alpha = 95\%$)	Sans réjection	χ^2 ($\alpha = 95\%$)	Sans réjection	χ^2 ($\alpha = 95\%$)	Sans réjection	χ^2 ($\alpha = 95\%$)	Sans réjection	χ^2 ($\alpha = 95\%$)	Sans réjection	χ^2 ($\alpha = 95\%$)	Sans réjection
Zêta-score médian	GA	0,32	0,04	0,29	0,56	0,19	0,12	0,63	0,39	0,72	0,74	0,00	-0,04	0,07
	NCS DC73301	0,14	0,30	1,45	1,05	0,12	0,16	0,66	0,64	0,76	0,70	0,80	0,68	0,66
	ZW-C	0,79	0,14	0,46	0,16	0,18	0,12	0,43	0,00	0,19	0,00	-0,07	0,00	0,00
Écart interquartile des zêta-scores	GA	1,23	1,85	1,02	1,24	1,11	1,15	1,39	1,23	1,29	1,54	1,24	1,06	0,83
	NCS DC73301	1,60	1,49	1,05	1,24	1,99	1,51	1,23	0,96	1,49	0,92	0,89	0,86	1,34
	ZW-C	1,70	0,73	1,17	1,17	2,02	1,20	1,30	0,99	1,50	1,03	0,60	1,00	0,53
Incertitude combinée élargie relative médiane (ensemble des 3 MRC)		24,2 %	24,3 %	25,0 %	25,6 %	26,1 %	25,7 %	26,8 %	25,0 %	26,6 %	26,3 %	19,2 %	18,3 %	18,6 %
Écart interquartile des incertitudes combinées élargies relatives (ensemble des 3 MRC)		9,7 %	7,5 %	15,6 %	16,1 %	6,5 %	8,9 %	11,2 %	10,1 %	8,7 %	8,4 %	8,8 %	8,6 %	8,7 %
Nombre de nucléides pour lesquels $R^2 \geq 0,7$ et $n \geq 3$		41	42	41	43	39	46	38	43	40	42	32	43	48

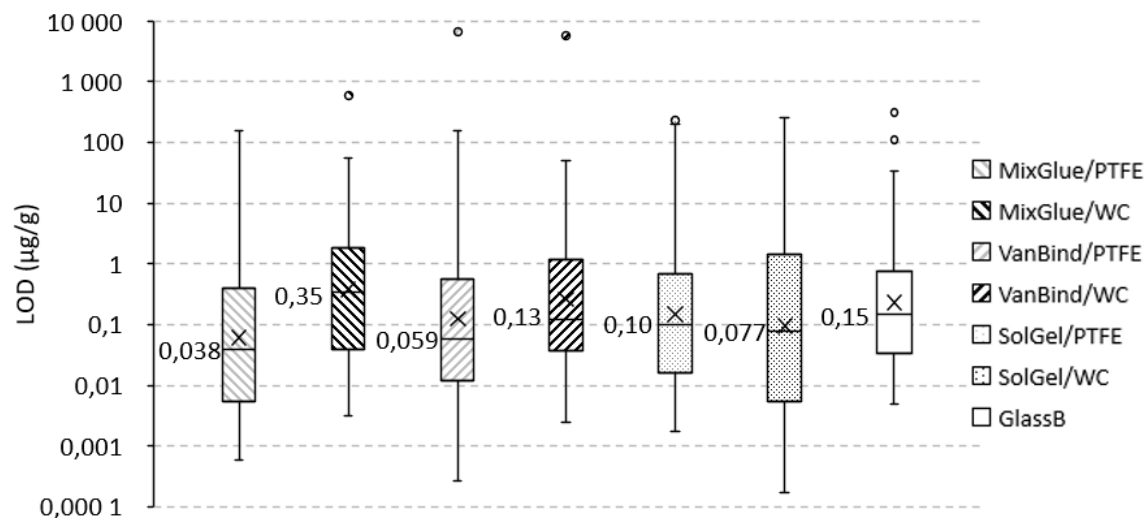


Figure 34 : Boîtes de Tukey représentant les limites de détections pour les différentes méthodes de préparation.

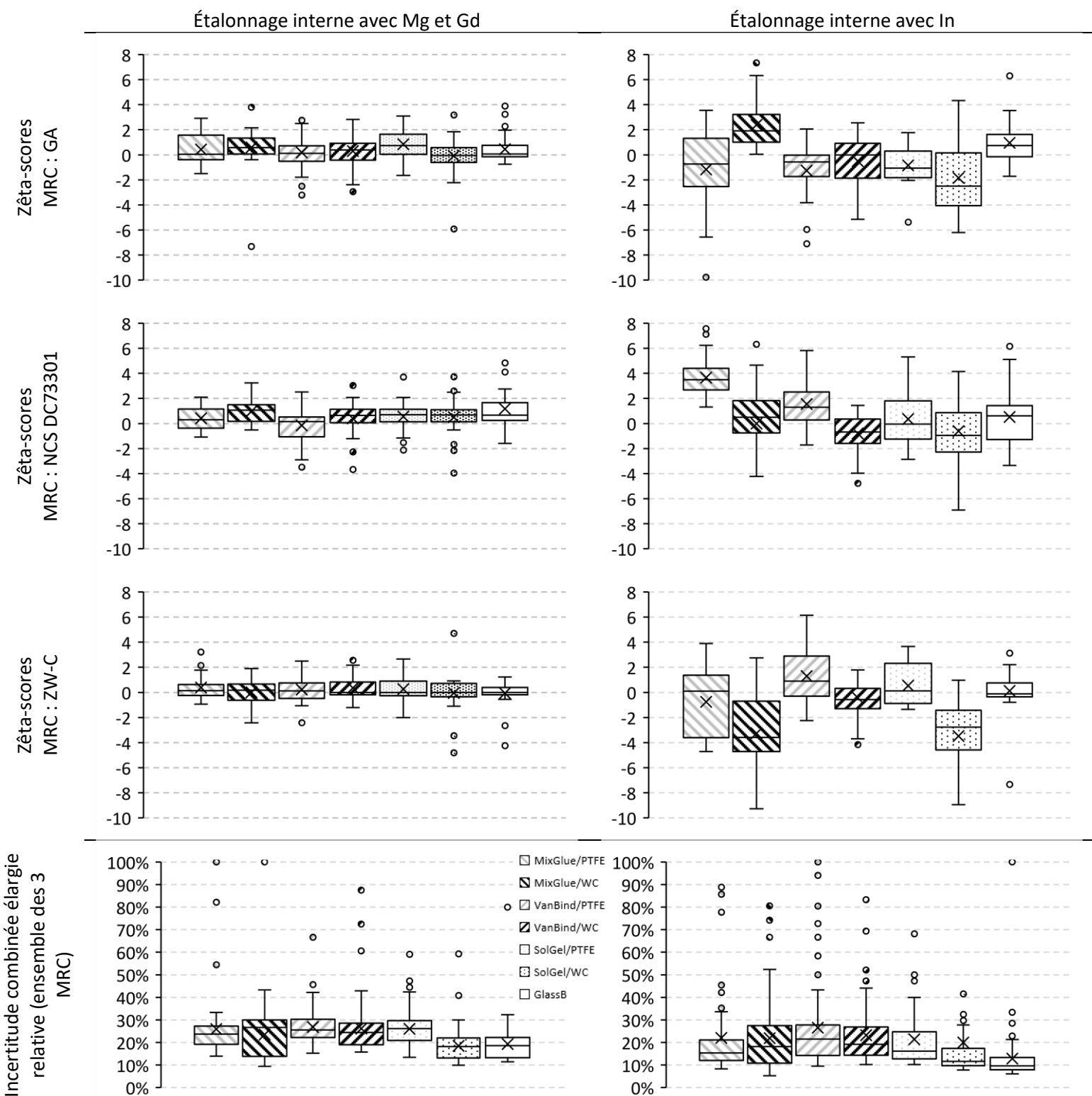


Figure 35 : Boîtes de Tukey représentant les zêta-scores obtenus pour les trois MRC « échantillons » et les différentes méthodes de préparation ainsi que les incertitudes combinées élargies relatives ($k = 2$) calculées pour chaque méthode.

Les LOD médianes les plus élevées sont celles des méthodes GlassB et MixGlue/WC avec respectivement 0,15 et 0,35 $\mu\text{g/g}$ (ppm). Les LOD médianes les plus faibles sont obtenues pour les méthodes MixGlue/PTFE et VanBind/PTFE avec respectivement 38 et 59 ng/g. Les limites de détection varient largement d'un élément à l'autre. Les éléments les plus légers et les plus abondants (Fe, Ca, Ti) ou pour lesquels des contaminations sont observées (Cr, Ni) présentent les LOD les plus élevées. En comparaison, les éléments les moins abondants (terres rares lourdes, Ag, Cd, Sb, Tl) présentent les LOD les plus basses. Les LOD dépendent également du type de broyage. Pour les méthodes MixGlue et VanBind, des LOD plus faibles sont obtenues lorsque du PTFE est utilisé, contrairement à la méthode SolGel.

Les zêta-scores des concentrations mesurées et les incertitudes combinées élargies relatives associées sont synthétisés dans la Figure 35. Les résultats détaillés sont donnés dans le Matériel Supplémentaire 3.

Dans le cas de l'utilisation d'éléments constitutifs des échantillons pour réaliser l'étalonnage interne, Gd et Mg, les premiers et troisièmes quartiles des zêta-scores obtenus sont systématiquement compris entre -2 et +2. Ainsi, les résultats obtenus sont considérés comme justes pour la majorité des éléments analysés. Plus précisément, au moins 80 % de concentrations mesurées ont un zêta score compris entre -2 et +2 pour chaque échantillon. Les éléments pour lesquels les concentrations mesurées ont un zêta-score hors de cet intervalle sont majoritairement des éléments volatils susceptibles d'être plus affectés par le fractionnement élémentaire [1], [58], [68–71], ou pour lesquels les méthodes de préparation ne sont pas reproductibles (voir chapitre 2 du manuscrit). Dans le cas du MRC NCS DC73301, les zêta-scores médians sont systématiquement supérieurs ou égaux à 0,3. Enfin, les écarts interquartiles des zêta-scores sont plus globalement faibles pour les perles de verre. Les incertitudes combinées élargies relatives sont plus faibles dans le cas des méthodes SolGel/WC et GlassB (médianes à $\approx 18,3$ % contre plus de 23 % pour les autres méthodes).

Avec l'utilisation de l'In, élément ajouté au cours de la préparation des échantillons, en tant qu'étalon interne, des biais systématiques sont observés pour la majorité des méthodes par pastillage. En effet, les zêta-scores médians sont, pour certains échantillons, supérieurs à +3 ou inférieurs à -3. Seules les méthodes VanBind/WC et GlassB permettent l'obtention de résultats justes (premiers et troisièmes quartiles des zêta-scores compris en -2 et +2) pour les trois échantillons. Pour les autres méthodes de préparation, des biais sont constatés pour certains MRC au regard des zêta-scores médians. Les écarts interquartiles sont plus importants lorsque l'étalon interne est l'In en comparaison avec Mg et Gd. Toutefois, les valeurs médianes des incertitudes combinées élargies relatives sont plus faibles dans le cas de la normalisation par le signal en In. La plus faible médiane, 9,6 %, est obtenue pour la méthode GlassB. Dans le cas de la méthode VanBind/WC, l'incertitude combinée élargie médiane est de 19,2 %.

5) Discussion

L'application d'un test statistique (χ^2 , $\alpha = 95$ %) pour éliminer une partie des points d'étalonnage permet une nette amélioration de la linéarité des droites pour l'évaluation des concentrations élémentaires dans les échantillons préparés par pastillage ainsi qu'une amélioration des zêta-scores sans impacter les incertitudes. Ce phénomène peut être expliqué par la nature des MRC utilisés. En effet, les matrices de ces matériaux présentent des différences importantes. En particulier pour les deux constituants majeurs : les teneurs en SiO_2 sont comprises entre 47 et 76 % et entre 11,3 et 20,7 % pour Al_2O_3 . Nous pouvons supposer

que ceci induit un fractionnement élémentaire variable d'un MRC à l'autre. Nous observons que les points d'étalonnage éliminés par le test de χ^2 correspondent aux étalons dont la composition élémentaire s'éloigne de celle de la majorité des autres étalons. Le nombre de points d'étalonnage conservé varie d'un MRC à l'autre. Les MRC pour lesquels les plus grands nombres de points d'étalonnage sont supprimés sont MP-2a et SY-3, avec respectivement 45 et 53 % de points retirés. Or, ces deux étalons sont ceux pour lesquels les produits des concentrations en SiO_2 et Al_2O_3 sont les plus faibles. Une corrélation a pu être trouvée entre les teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 et le pourcentage de points d'étalonnage retirés pour l'ensemble des étalons. En traçant le produit des teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 en fonction de la proportion moyenne de points d'étalonnage retirés pour les différentes méthodes de préparation, le coefficient de détermination obtenu est d'environ 0,79 (Figure 36).

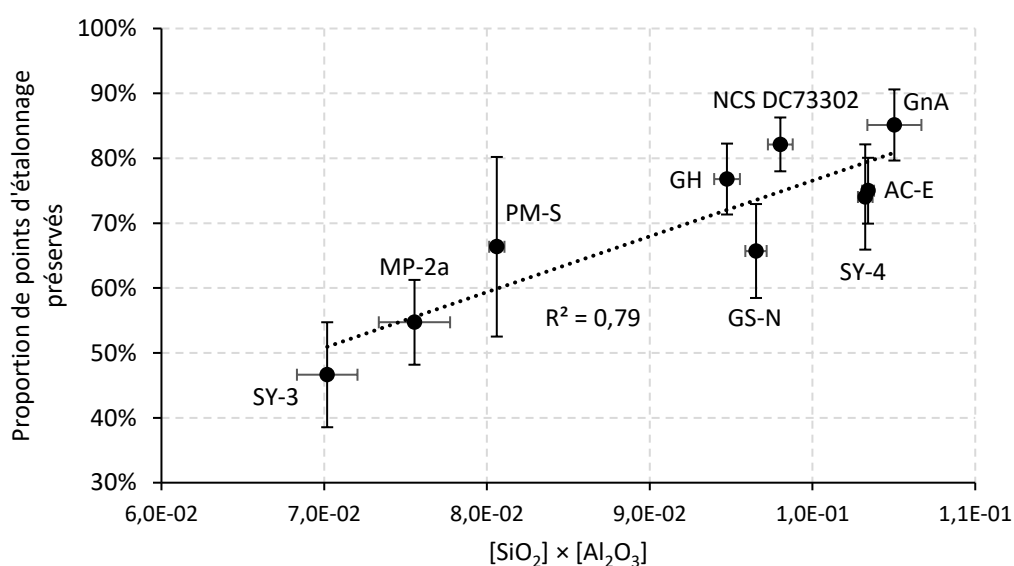


Figure 36 : Graphique représentant le pourcentage de points d'étalonnage préservés en fonction du produit des concentrations en SiO_2 et en Al_2O_3 .

Une corrélation entre le retrait des points d'étalonnage et les concentrations des deux constituants majoritaires des matrices des échantillons est ainsi constatée. Ainsi, la suppression des points d'étalonnage par le test de χ^2 dépend de la matrice des étalons. L'utilisation d'un test de χ^2 est souhaitable, car les résultats obtenus sont globalement plus justes, les zêta-scores médians sont plus proches de 0, sans augmentation des incertitudes combinées élargies des concentrations mesurées. Or, l'incertitude sur l'étalonnage augmente lorsque le nombre de points d'étalonnage diminue. Ainsi, l'augmentation de l'incertitude résultant du retrait d'une partie des points d'étalonnage, ceux qui s'écartent le plus de la droite d'étalonnage, est compensée par une meilleure linéarité de la droite d'étalonnage.

Il est important de préciser que le produit des teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 des MRC échantillons sont similaires à ceux des étalons pour lesquels une plus grande proportion de points d'étalonnage a été conservés (Figure 37). Ainsi, il n'est pas possible d'affirmer que l'étalonnage utilisé dans cette étude est adapté aux échantillons d'un point de vue matriciel. Toutefois, dans le cas de l'analyse d'échantillons inconnus, il n'est pas possible de vérifier si la gamme d'étalonnage choisie est adaptée aux échantillons. Il serait alors indispensable d'avoir une certaine connaissance initiale de la matrice des échantillons ou de réaliser des

analyses préliminaires afin d'estimer la teneur en éléments majeurs des échantillons et de sélectionner ensuite les étalons adaptés.

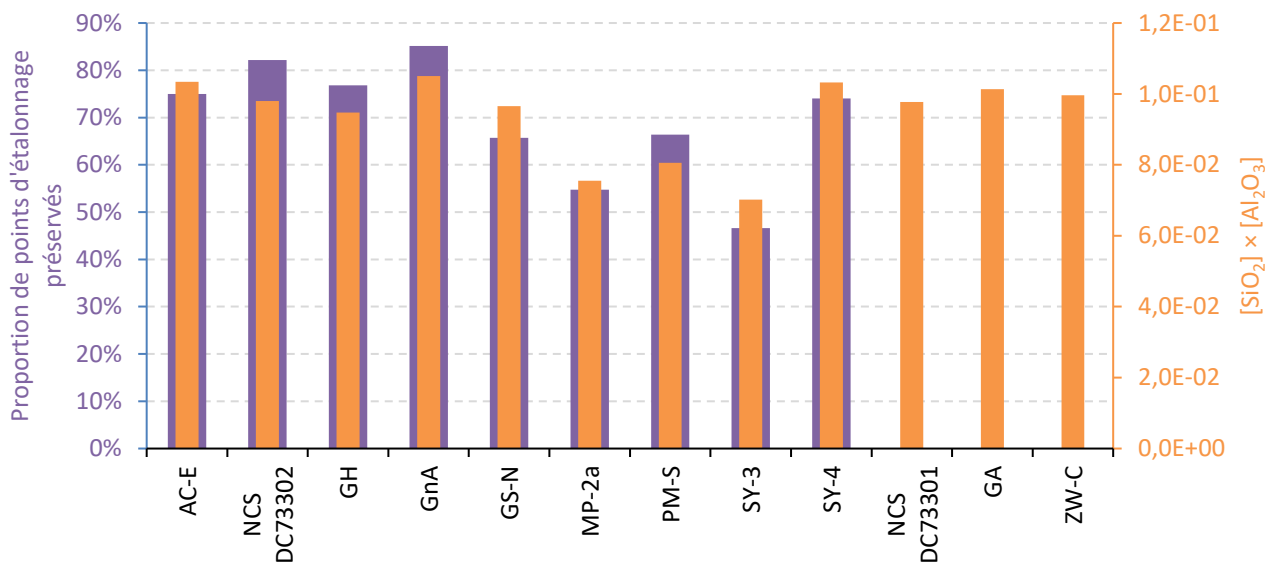


Figure 37 : Représentation graphique des pourcentages de points d'étalonnage préservés et des produits des concentrations en silice et en alumine pour les MRC utilisés comme étalons et comme échantillons.

Dans le cas des méthodes par pastillage avec broyage avec des matériaux en PTFE, la LOD médiane est inversement proportionnelle à la dilution de l'échantillon dans la pastille (80 % pour MixGlue, 60 % pour VanBind et 55 % pour SolGel). La tendance inverse est observée avec un broyage avec des matériaux en WC, cela peut être expliqué par la plus forte adhésion des mélanges de poudre au matériel de broyage. Ainsi, à cause de contaminations dues aux matériaux en WC, de plus fortes LOD sont obtenues pour la méthode MixGlue/WC en raison de l'utilisation d'une colle. Malgré un facteur de dilution plus important pour la méthode GlassB, cette dernière présente les LOD les plus faibles, cela peut s'expliquer par un faible impact du fractionnement élémentaire [70], [72], [73] au cours de la séquence de mesure et donc, la répétabilité de mesure du blanc contrairement aux méthodes par pastillage.

D'après les zêta-scores des concentrations mesurées, les résultats sont plus justes, pour l'ensemble des méthodes à l'exception de VanBind/WC et GlassB, lorsqu'un élément naturellement présent dans l'échantillon est utilisé en tant qu'étalon interne par rapport à un étalon interne ajouté au cours de la préparation (In). Ces effets sont uniquement perceptibles avec l'In, élément ajouté au cours de la préparation de l'échantillon, n'est pas intégré aux particules minérales qui subsistent après le broyage. L'In serait donc exclusivement présent dans les phases entre particules minérales (colle, liant organique, réseau de silice et d'oxygène du procédé sol-gel). L'hypothèse serait que les deux phases (minérale et liant contenant l'étalon interne ajouté) ne sont pas suffisamment homogènes à l'échelle des microvolumes ablatés dans les pastilles, d'où une très grande dépendance à l'égard de la matrice des matériaux, en particulier de leur distribution granulométrique. L'hypothèse sur les hétérogénéités au sein des pastilles est supportée par les conclusions du chapitre 2 de ce manuscrit. Une plus faible dispersion des écarts par rapport aux concentrations certifiées est observée lorsqu'un broyage plus efficace est appliqué avec le WC.

Par ailleurs, dans le cas des pastilles avec étalonnage interne par Mg et Gd, les éléments pour lesquels les concentrations estimées sont fausses (zêta-scores inférieurs à -3 ou supérieurs à +3) sont principalement des éléments volatils (As, Rb et Cd) et réfractaires (Nb, Mo, Ta et W). En effet, il a été montré précédemment que l'une des causes de fractionnement élémentaire est la différence de volatilité des éléments [1], [68–70], [74], [75].

Toutefois, des incertitudes de mesure plus faibles sont obtenues dans le cas d'un étalonnage interne avec l'In par rapport à Mg et Gd. Pour ces trois éléments, les fluctuations des signaux sont proches et n'expliquent pas les différences entre les incertitudes calculées. Cet écart est imputable à la plus faible incertitude sur la concentration en In ajoutée par rapport à celles de Mg et Gd données par les certificats. La diminution des incertitudes a pour conséquence l'augmentation des zêta-scores ainsi que leur dispersion. En effet, les zêta-scores sont inversement proportionnels à la somme quadratique des incertitudes de mesure et des incertitudes des concentrations certifiées. Ceci explique en partie les plus grands écarts interquartiles des zêta-scores constatés lorsque l'In est utilisé en tant qu'étalon interne. Ces plus grands écarts peuvent également être imputés à la mauvaise intégration de l'étalon interne ajouté dans les matériaux géologiques pastillés.

De nombreux éléments n'ont pas pu être dosés à cause d'un l'étalonnage incorrect (R^2 inférieurs à 0,7 considérés comme trop faibles, gammes d'étalonnage trop restreintes, nombre insuffisant de concentrations certifiées) avec Mg et Gd en tant qu'étalons internes. Au final, dans le cas des MRC GA et NCS DC73301, 32 % des éléments d'intérêt n'ont pas pu être dosés pour les pastilles, faute d'étalonnages satisfaisants, contre environ 20 % dans le cas des perles de verre. Dans le cas du matériau ZW-C, dont les teneurs élémentaires sont globalement élevées et souvent en dehors de la gamme d'étalonnage, ces taux sont accrus et sont d'environ 50 % pour les quatre méthodes de préparation. Toutefois, lorsque l'étalonnage est satisfaisant, près de 89 % des concentrations mesurées ont un zêta-score compris entre -2 et +2 pour les différentes méthodes de préparation et les trois MRC. Cette proportion est similaire à celle obtenue sans le traitement statistique de χ^2 tout en réduisant les zêta-scores médians. Ainsi, lorsque l'étalonnage est jugé satisfaisant, les différentes méthodes de préparation permettent l'obtention d'une majorité de résultats en accord avec les valeurs certifiées. Le facteur limitant pour le dosage d'un nombre plus important d'éléments par LA-ICP-MS est la disponibilité de matériaux étalons avec des concentrations certifiées en éléments d'intérêt qui s'étendent sur plusieurs ordres de grandeur.

6) Conclusions

Dans ce chapitre, les performances du couplage LA-ICP-MS pour le dosage des éléments chimiques dans trois matériaux géologiques préparés avec quatre méthodes différentes ont été évaluées.

L'étude montre que la qualité de l'étalonnage obtenu pour les pastilles est dépendant des matrices des étalons. Le retrait de certains points d'étalonnage par un test de χ^2 (avec $\alpha = 95\%$) améliore les coefficients de régression linéaire des droites d'étalonnage. Il apparaît que la proportion des points d'étalonnage retirés par matériau étalon est corrélée aux concentrations des deux constituants majeurs des MRC géologiques utilisés : SiO_2 et Al_2O_3 . Le retrait de ces points améliore également les zêta-scores, avec des valeurs médianes plus proches de 0 et des écarts interquartiles des zêta-scores plus faibles. Les incertitudes combinées élargies des résultats restent similaires avec et sans retrait des points d'étalonnage. Ainsi,

L'utilisation de ce test statistique montre qu'avec l'instrumentation utilisée (laser ns – UV à 213 nm) et dans le cas des préparations par pastillage, il reste préférable d'utiliser des étalons de matrices aussi proches que possible de celles des échantillons. Toutefois, les résultats obtenus pour les pastilles sans retrait de points d'étalonnage sont satisfaisants, avec une majorité de zêta scores entre -2 et +2 (environ 89 % des éléments dosés), quelle que soit la méthode de préparation appliquée. Dans le cas d'un échantillon géologique de matrice inconnue, il n'est pas possible de choisir *a priori* les étalons et il n'est pas pertinent d'éliminer certains points d'étalonnage. Cependant, cette étude montre qu'un étalonnage avec des matrices géologiques très diverses, et finalement relativement différentes de celle de la plupart des étalons, permet d'obtenir des résultats satisfaisants (zêta-score compris entre -2 et +2) pour la plupart des éléments chimiques dosés (environ 89 % des éléments dosés avec Mg et Gd en tant qu'étalons internes). Cependant, des proportions élevées des éléments d'intérêt, environ 32 % pour les pastilles et 20 % pour les perles de verre pour deux des matériaux (GA et NCS DC73301) et environ 50 % pour les pastilles et perles de verre pour le troisième matériau (ZW-C), n'ont pas pu être dosés en raison d'étalonnages incorrects (R^2 trop faibles, gammes de concentrations trop étroites ou nombre insuffisant de concentrations certifiées). Il convient de noter que la préparation par fusion alcaline (formation de perles de verre) permet d'obtenir des étalonnages de qualité plus satisfaisante que ceux réalisés avec les pastilles (coefficients de régression linéaire très proches de 1) pour l'ensemble des matériaux étalons.

Seule l'utilisation d'éléments constitutifs des échantillons en tant qu'étalons internes permet l'obtention d'une majorité de zêta-scores compris entre -2 et +2 pour toutes les méthodes de préparation proposées et les deux procédures de broyages utilisées dans le cas des pastilles. Les incertitudes de mesure les plus faibles sont obtenues pour les méthodes SolGel/WC et GlassB. Dans le cas des perles de verre, davantage d'éléments dans les trois MRC ont pu être quantifiés grâce à des gammes d'étalonnage plus étendues et la plus faible dispersion des points d'étalonnage autour des droites de régression linéaire.

L'étalonnage interne par un élément ajouté (In) au cours de la préparation ne permet pas l'obtention de résultats justes, pour les trois MRC et pour la majorité des méthodes par pastillage. Cela pourrait s'expliquer par une intégration de l'In limitée aux phases périphériques des grains minéraux dans les pastilles et par conséquent à une forte dépendance à l'égard de la granulométrie des matériaux géologiques. La seule méthode par pastillage qui permet l'obtention de résultats justes avec l'étalon interne ajouté pour les trois MRC est VanBind/WC. Dans le cas des perles de verre, l'utilisation de l'In comme étalon interne permet également l'obtention de résultats justes, ainsi que d'incertitudes combinées relatives sur les concentrations mesurées plus faibles qu'avec la méthode VanBind/WC (médiane à 9,6 % contre 19,2 %). Cependant, grâce à une plus faible incertitude sur la concentration de l'étalon interne ajouté par rapport aux incertitudes sur les teneurs certifiées en Mg et Gd, des incertitudes combinées plus faibles sont obtenues lorsque l'In est l'étalon interne au regard de l'étalonnage interne par Mg et Gd.

Ainsi, la formation de perles de verre par fusion alcaline, avec étalonnage interne par un élément ajouté au cours de la préparation, est la méthode testée présentant les meilleures performances (zêta-scores, incertitudes) pour la réalisation de quantifications multi-élémentaire de matériaux géologiques. Toutefois, les limites de détection obtenues avec les perles de verre sont plus élevées que celles de l'ensemble des méthodes par pastillage. Ceci est imputable à une plus forte dilution de l'échantillon, mais également aux impuretés présentes dans les fondants utilisés et à la forte teneur des fondants dans les perles de verre. Si les LOD de la méthode GlassB sont trop élevées par rapport aux besoins, il est possible d'utiliser la méthode VanBind/WC. Néanmoins, les incertitudes de mesures seront plus élevées qu'avec la méthode GlassB. De

plus, il est préférable de connaître au préalable la matrice des échantillons afin d'utiliser des étalons de matrice proches. Cela n'est pas nécessaire dans le cas de la méthode GlassB.

7) Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat financée par Orano Mining et le CEA/DAM. Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude à Valérie Granger, Mike Maury et Magali Celier (Orano Mining, CIME) pour le protocole de fusion alcaline, la formation sur le Katanax X-Fluxer X-600 et de leur accueil lors de la préparation des perles de verre.

8) Matériels supplémentaires

a) Matériel supplémentaire 1

Tableau 27 : Concentrations certifiées pour les éléments majeurs et quelques éléments mineurs des MRC étalons et échantillons

	AC-E	GH	GnA	GS-N	MP-2a	DC73302	PM-S	SY-3	SY-4	GA	DC73301	ZW-C
SiO ₂	70,35 ± 0,07 %	75,80 ± 0,18 %	71,45 ± 0,32 %	65,80 ± 0,19 %	66,75 ± 0,15 %	60,62 ± 0,09 %	47,00 %	59,68 ± 0,43 %	49,9 ± 0,1 %	69,90 ± 0,14 %	72,83 ± 0,07 %	54,00 ± 0,22 %
Al ₂ O ₃	14,70 ± 0,05 %	12,5 ± 0,1 %	14,70 ± 0,46 %	14,67 ± 0,09 %	5,99 ± 0,11 %	16,17 ± 0,12 %	17,15 ± 0,10 %	11,76 ± 0,30 %	20,69 ± 0,08 %	14,5 ± 0,09 %	13,40 ± 0,07 %	18,45 ± 0,14 %
Fe	26000 ± 1000 µg/g	15900 ± 1300 µg/g	70900 ± 6500 µg/g	39100 ± 1700 µg/g	50000 ± 800 µg/g	52800 ± 1100 µg/g	131300 ± 3500 µg/g	73300 ± 4200 µg/g	65700 ± 2100 µg/g	30100 ± 1100 µg/g	22900 ± 800 µg/g	123200 ± 2400 µg/g
MnO	0,058 ± 0,002 %	0,050 ± 0,002 %	0,166 ± 0,020 %	0,056 ± 0,004 %	0,131 ± 0,004 %	0,078 ± 0,002 %	0,160 ± 0,002 %	0,32 ± 0,02 %	0,108 ± 0,001 %	0,090 ± 0,004 %	0,060 ± 0,002 %	0,97 ± 0,02 %
MgO	0,03 ± 0,01 %	0,030 ± 0,015 %	0,033 ± 0,024 %	2,30 ± 0,05 %	0,169 ± 0,007 %	1,72 ± 0,04 %	9,34 ± 0,08 %	2,670 ± 0,133 %	0,54 ± 0,01 %	0,95 ± 0,04 %	0,42 ± 0,03 %	0,16 ± 0,01 %
CaO	0,34 ± 0,02 %	0,69 ± 0,04 %	0,610 ± 0,142 %	2,50 ± 0,05 %	3,22 ± 0,10 %	5,20 ± 0,05 %	12,48 ± 0,05 %	8,25 ± 0,18 %	8,05 ± 0,04 %	2,45 ± 0,03 %	1,55 ± 0,03 %	0,37 ± 0,01 %
Na ₂ O	6,54 ± 0,04 %	3,85 ± 0,07 %	0,08 ± 0,05 %	3,77 ± 0,05 %	-	3,86 ± 0,05 %	2,08 ± 0,02 %	4,12 ± 0,15 %	7,10 ± 0,05 %	3,55 ± 0,03 %	3,13 ± 0,04 %	0,33 ± 0,02 %
K ₂ O	4,49 ± 0,02 %	4,76 ± 0,05 %	(2,63 %)	4,63 ± 0,06 %	-	1,89 ± 0,03 %	0,140 ± 0,004 %	4,23 ± 0,12 %	1,66 ± 0,02 %	4,03 ± 0,03 %	5,01 ± 0,05 %	7,72 ± 0,08 %
TiO ₂	0,11 ± 0,02 %	0,08 ± 0,01 %	0,023 ± 0,008 %	0,68 ± 0,03 %	0,045 ± 0,004 %	0,516 ± 0,015 %	1,10 ± 0,01 %	0,15 ± 0,02 %	0,287 ± 0,003 %	0,38 ± 0,01 %	0,287 ± 0,012 %	0,050 ± 0,004 %

b) Matériel supplémentaire 2

Supp. 2 : Méthodes de calcul pour la normalisation du signal, l'étalonnage et des incertitudes

Les signaux ont été normalisés par le signal d'un étalon interne suivant la formule décrite dans l'équation suivante :

$$N_{nor,cor} = \frac{N_x}{N_{EI}} \times C_{EI} \times f \quad \text{Eq. 1}$$

Avec N_x et N_{EI} , le taux de comptage de l'élément analysé et de l'étalon interne, C_{EI} , la concentration en étalon interne dans la préparation et f , le facteur de dilution.

L'incertitude de ces valeurs ont été calculées suivant l'équation suivante :

$$\sigma_{N_{nor,cor}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N_x}}{\sqrt{n}}\right)^2 \times \left(\frac{C_{EI} \times f \text{ dilution}}{N_{EI}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_{EI}}}{\sqrt{n}}\right)^2 \times \left(\frac{N_x \times C_{EI} \times f \text{ dilution}}{(N_{EI})^2}\right)^2 + (\sigma_{C_{EI}})^2 \times \left(\frac{N_x \times f \text{ dilution}}{N_{EI}}\right)^2 + (\sigma_{f \text{ dilution}})^2 \times \left(\frac{N_x \times C_{EI}}{N_{EI}}\right)^2} \quad \text{Eq. 2}$$

La régression linéaire pondérée [61] a été calculées suivant les formules suivantes :

$$w_i = \frac{1}{s_{y_i}^2} \quad \text{Eq. 3}$$

$$x_m = \frac{\sum_i(w_i x_i)}{\sum_i(w_i)} \quad \text{Eq. 4}$$

$$y_m = \frac{\sum_i(w_i y_i)}{\sum_i(w_i)} \quad \text{Eq. 5}$$

$$s_{x_i}^2 = \frac{\sum_i(w_i \times (x_i - x_m)^2)}{\sum_i w_i} \quad \text{Eq. 6}$$

$$s_{xy_i} = \frac{\sum_i(w_i \times (x_i - x_m) \times (y_i - y_m))}{\sum_i w_i} \quad \text{Eq. 7}$$

$$\text{Pente : } a = \frac{\sum_i s_{xy_i}}{\sum_i s_{x_i}^2} \quad \text{Eq. 8}$$

$$\text{Ordonnée à l'origine : } b = y_m - a \times x_m \quad \text{Eq. 9}$$

Les profils d'incertitudes des droites d'étalonnage ont été calculés pour chaque point d'étalonnage suivant les formules suivantes :

$$s_{y_i}^2 = \frac{\sum_i(w_i \times (y_i - y_m)^2)}{\sum_i w_i} \quad \text{Eq. 10}$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{s_{y_i}^2 - a \times s_{x_i}^2}{n_1 - 2}} \quad \text{Eq. 11}$$

$$y_{i,hyp} = a \times x_i + b \pm t_{Student,k=1} \times s_{y/x} \times \sqrt{\frac{w_i(x_i - x_m)^2}{100 \times RSD_{y_i}} + \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} \quad \text{Eq. 12}$$

Avec n_1 et n_2 , le nombre d'étalons et de répétition de mesure.

Enfin, les incertitudes ($k = 1$) des concentrations mesurées sont calculées via les formules suivantes :

$$\Delta y = y_{i,upper\ hyp} - y_i \quad \text{Eq. 13}$$

$$\sigma_{C_x} = C_x \times \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N_{nor,cor}}}{N_{nor,cor}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{y_i}\right)^2} \quad \text{Eq. 14}$$

Les valeurs sont arrondies de sorte à ce que l'erreur causée par l'arrondi soit inférieure à 10 % de l'incertitude. Les incertitudes sont arrondies à la valeur supérieure.

Les zêta-scores ont été calculées via la formule suivante :

$$\zeta = \frac{C_{mesurée} - C_{certifiée}}{\sqrt{u_{C_{mesurée}}^2 + u_{C_{certifiée}}^2}}$$

Où $C_{certifiée}$ et $u_{C_{certifiée}}$ correspondent à la concentration certifiée à l'incertitude de la concentration certifiée. Les zêta-scores sont interprétés comme suit :

- Si ζ est compris entre -2 et +2, les incertitudes permettent le recouvrement des concentrations mesurées et certifiées, alors le résultat est considéré comme juste.
- Si ζ est compris entre -3 et -2 ou entre +2 et +3, les incertitudes ne permettent pas le recouvrement des concentrations mesurées et certifiées pour un intervalle de confiance de 95 %, alors le résultat est considéré comme douteux.
- Si ζ est inférieure à -3 ou supérieure à +3, les incertitudes ne permettent pas le recouvrement des concentrations mesurées et certifiées pour un intervalle de confiance de 99 %, alors le résultat est considéré comme faux.

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

Tableau 33 : Concentrations élémentaires dans ZW-C données par le certificat et mesurées par LA-ICP-MS, avec normalisation par In, et leurs incertitudes combinées élargies (k = 2) en µg/g. Les concentrations dont les incertitudes combinées élargies relatives sont supérieures à 100 % (k = 2) sont indiquées sans incertitude et après le symbole "≈". Les résultats soulignés ont un zêta-score inférieur à -2 ou supérieur à 2, et en gras lorsque le zêta-score est inférieur à -3 ou supérieur à 3.

Element	MixGlue/PTFE	MixGlue/WC	VanBind/PTFE	VanBind/WC	SolGel/PTFE	SolGel/WC	GlassB	Certified
Be	HG	HG	HG	HG	HG	<u>17,9 ± 1,5</u>	HG	35 ± 1,6
Mg	2P	2P/HG	800 ± 140	2P	2P	<u>620 ± 70</u>	980 ± 130	965 ± 60
Al	-	-	-	-	-	-	R ² < 0,7	97700 ± 800
K	-	-	-	-	-	-	HG	41900 ± 500
Ca	2700 ± 2400	2P/HG	<u>8500 ± 1700</u>	3000 ± 700	2P	2P/HG	3300 ± 1100	2644 ± 71
Sc	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7/HG	46 ± 8	HG	HG	HG	42,0 ± 2,4
Ti	2P/HG	330 ± 70	<u>490 ± 90</u>	310 ± 60	350 ± 70	260 ± 30	360 ± 70	300 ± 24
V	R ² < 0,7/HG	3,9 ± 2,6	6,9 ± 2,3	4,6 ± 1,6	R ² < 0,7/HG	2P/HG	4,8 ± 1,2	6,0 ± 1,5
Cr	R ² < 0,7/HG	65 ± 16	39 ± 9	<u>34 ± 9</u>	R ² < 0,7/HG	72 ± 16	77 ± 11	56 ± 3,4
Mn	HG	HG	HG	HG	2P/HG	2P/HG	HG	7510 ± 150
Fe	2P/HG	2P/HG	HG	R ² < 0,7/HG	2P	2P	116000 ± 19000	123200 ± 2400
Co	R ² < 0,7	2P/HG	<u>4,5 ± 1,0</u>	R ² < 0,7	R ² < 0,7/HG	2P	R ² < 0,7	2,0 ± 0,5
Ni	10 ± 3	R ² < 0,7	13 ± 3	7,0 ± 1,4	R ² < 0,7/HG	5,3 ± 2,2	R ² < 0,7/HG	11 ± 4
Cu	44 ± 7	R ² < 0,7	47 ± 9	30 ± 7	34 ± 5	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7	39,0 ± 2,8
Zn	HG	R ² < 0,7/HG	<u>2500 ± 500</u>	R ² < 0,7	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7/HG	1020 ± 160	1050 ± 40
Ga	HG	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7	HG	R ² < 0,7/HG	HG	99 ± 4
Ge	7,5 ± 1,1	R ² < 0,7	R ² < 0,7/HG	6,6 ± 1,3	R ² < 0,7	R ² < 0,7	4,8 ± 0,9	-
As	HG	R ² < 0,7/HG	HG	R ² < 0,7	R ² < 0,7/HG	HG	R ² < 0,7	31 ± 4
Se	2P/HG	2P/HG	2P	2P	2P/HG	2P	2P/HG	-
Rb	HG	HG	R ² < 0,7/HG	HG	HG	HG	HG	8500 ± 180
Sr	R ² < 0,7/HG	<u>3,6 ± 2,9</u>	23 ± 4	17 ± 6	R ² < 0,7/HG	14,1 ± 1,1	R ² < 0,7	17,0 ± 1,8
Y	R ² < 0,7/HG	<u>7,7 ± 1,3</u>	29 ± 9	<u>17 ± 3</u>	R ² < 0,7/HG	<u>13,9 ± 1,8</u>	<u>43 ± 4</u>	33,0 ± 2,4
Zr	R ² < 0,7/HG	<u>148 ± 23</u>	R ² < 0,7/HG	<u>12 ± 0,7</u>	R ² < 0,7/HG	<u>54 ± 8</u>	97 ± 12	82 ± 7
Nb	HG	<u>97 ± 16</u>	HG	<u>122 ± 16</u>	171 ± 24	<u>142 ± 15</u>	HG	198 ± 13
Mo	<u>9,1 ± 1,1</u>	R ² < 0,7	R ² < 0,7	4,1 ± 0,6	R ² < 0,7	R ² < 0,7	<u>6,1 ± 0,6</u>	4,30 ± 0,55
Ag	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7	-
Cd	1,69 ± 0,16	0,80 ± 0,11	1,00 ± 0,12	0,39 ± 0,06	R ² < 0,7	HG	0,70 ± 0,20	1,5 ± 1,0
Sn	<u>650 ± 110</u>	<u>340 ± 80</u>	HG	HG	HG	≈ 830	1190 ± 100	1300 ± 120
Sb	HG	5,8 ± 1,0	HG	4,9 ± 0,5	<u>9,0 ± 1,0</u>	HG	3,9 ± 0,4	4,2 ± 0,9
Te	1,22 ± 0,13	HG	0,53 ± 0,07	0,19 ± 0,04	0,36 ± 0,05	0,0736 ± 0,0058	0,96 ± 0,22	-
Cs	HG	HG	HG	HG	HG	R ² < 0,7/HG	HG	260 ± 14
Ba	62 ± 7	<u>33 ± 6</u>	<u>105 ± 15</u>	45 ± 15	45 ± 6	R ² < 0,7	51 ± 5	52 ± 7
La	<u>15 ± 3</u>	<u>9,0 ± 2,0</u>	46 ± 10	57 ± 15	32 ± 6	R ² < 0,7/HG	28 ± 3	30,0 ± 1,9
Ce	<u>67 ± 9</u>	<u>52 ± 10</u>	<u>169 ± 22</u>	71 ± 16	2P	82 ± 7	115 ± 9	97 ± 3
Pr	<u>5,1 ± 0,9</u>	<u>5,1 ± 1,1</u>	R ² < 0,7	R ² < 0,7	10 ± 4	HG	10,9 ± 0,9	9,5 ± 0,7
Nd	<u>9,0 ± 3,0</u>	HG	33 ± 20	R ² < 0,7	R ² < 0,7	<u>5,4 ± 1,5</u>	25 ± 3	25 ± 1,6
Sm	R ² < 0,7	HG	8,8 ± 1,2	4,9 ± 3,4	R ² < 0,7/HG	<u>2,6 ± 0,4</u>	6,4 ± 0,7	6,6 ± 0,2
Eu	HG	HG	0,112 ± 0,066	R ² < 0,7/HG	<u>0,101 ± 0,017</u>	HG	HG	0,04 ± 0,02
Gd	R ² < 0,7/HG	HG	6,3 ± 1,7	5,5 ± 2,6	R ² < 0,7/HG	HG	5,0 ± 0,5	4,70 ± 0,47
Tb	R ² < 0,7	R ² < 0,7	1,06 ± 0,29	R ² < 0,7	R ² < 0,7	R ² < 0,7	1,31 ± 0,11	1,20 ± 0,12
Dy	R ² < 0,7	<u>2,6 ± 1,2</u>	9,1 ± 1,9	<u>5,2 ± 1,4</u>	R ² < 0,7	<u>4,5 ± 0,6</u>	8,8 ± 0,8	9,2 ± 0,8
Ho	<u>0,76 ± 0,32</u>	<u>0,31 ± 0,23</u>	1,7 ± 0,6	R ² < 0,7	R ² < 0,7	<u>0,74 ± 0,08</u>	1,83 ± 0,15	2,0 ± 0,3
Er	<u>2,9 ± 0,7</u>	<u>1,7 ± 0,7</u>	7,4 ± 1,6	R ² < 0,7	R ² < 0,7	<u>2,9 ± 0,4</u>	6,4 ± 0,5	6,7 ± 0,8
Tm	R ² < 0,7	<u>0,58 ± 0,18</u>	1,9 ± 0,3	R ² < 0,7	R ² < 0,7	<u>0,95 ± 0,10</u>	1,54 ± 0,13	1,60 ± 0,14
Yb	<u>7,5 ± 1,5</u>	<u>4,3 ± 1,2</u>	<u>9,0 ± 2,0</u>	R ² < 0,7	R ² < 0,7	<u>4,6 ± 0,5</u>	13,6 ± 1,1	14 ± 1
Lu	R ² < 0,7	<u>1,0 ± 0,3</u>	2,1 ± 0,3	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7	R ² < 0,7	2,06 ± 0,16	2,20 ± 0,15
Hf	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7	R ² < 0,7/HG	9,4 ± 1,5	R ² < 0,7/HG	<u>6,6 ± 0,7</u>	10,8 ± 0,9	9,7 ± 0,9
Ta	HG	HG	R ² < 0,7/HG	HG	R ² < 0,7/HG	R ² < 0,7/HG	HG	82 ± 3
W	R ² < 0,7	-	HG	-	-	-	308 ± 25	320 ± 21
Au	2P/HG	2P	2P/HG	2P/HG	2P/HG	2P/HG	2P/HG	-
Hg	2P	2P	2P	2P/HG	2P	2P	2P/HG	-
Tl	HG	HG	HG	HG	HG	HG	R ² < 0,7	(34)
Pb	111 ± 16	<u>43 ± 10</u>	<u>152 ± 22</u>	HG	66 ± 9	<u>54 ± 5</u>	<u>33 ± 4</u>	80 ± 5
Bi	19 ± 2	R ² < 0,7	R ² < 0,7	HG	HG	R ² < 0,7/HG	16,4 ± 1,5	15,0 ± 2,8
Th	<u>70 ± 9</u>	R ² < 0,7/HG	<u>134 ± 15</u>	≈ 26	HG	33 ± 3	<u>63 ± 5</u>	43 ± 4
U	27 ± 4	<u>11 ± 3</u>	HG	16,5 ± 2,1	<u>41 ± 5</u>	14,0 ± 1,1	18,9 ± 1,5	20,0 ± 2,8

HG : concentration mesurée hors de la gamme d'étalonnage (tolérance de ± 20 %)

2P : deux points d'étalonnage seulement

9) Bibliographie

- [1] A. L. Gray, « Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry », *Analyst*, vol. 110, n° 5, Art. n° 5, 1985, doi: 10.1039/an9851000551.
- [2] E. Balboni, A. Simonetti, T. Spano, N. D. Cook, et P. C. Burns, « Rare-earth element fractionation in uranium ore and its U(VI) alteration minerals », *Applied Geochemistry*, vol. 87, p. 84-92, déc. 2017, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.10.007.
- [3] N. Pearce *et al.*, « A Compilation of New and Published Major and Trace Element Data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 Glass Reference Materials », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 21, p. 115-144, 1997.
- [4] Z. Yu, P. Robinson, et P. McGoldrick, « An Evaluation of Methods for the Chemical Decomposition of Geological Materials for Trace Element Determination using ICP-MS », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 25, n° 2-3, p. 199-217, déc. 2001, doi: 10.1111/j.1751-908X.2001.tb00596.x.
- [5] P. Robinson, A. T. Townsend, Z. Yu, et C. Münker, « Determination of Scandium, Yttrium and Rare Earth Elements in Rocks by High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 23, n° 1, p. 31-46, juin 1999, doi: 10.1111/j.1751-908X.1999.tb00557.x.
- [6] F. Nehring, D. E. Jacob, M. G. Barth, et S. F. Foley, « Laser-ablation ICP-MS analysis of siliceous rock glasses fused on an iridium strip heater using MgO dilution », *Microchim Acta*, vol. 160, n° 1-2, p. 153-163, janv. 2008, doi: 10.1007/s00604-007-0819-7.
- [7] J. S. Fedorowich, J. P. Richards, J. C. Jain, R. Kerrich, et J. Fan, « A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses », *Chemical Geology*, vol. 106, n° 3-4, p. 229-249, juin 1993, doi: 10.1016/0009-2541(93)90029-I.
- [8] V. Kanicky et J.-M. Mermet, « Use of a single calibration graph for the determination of major elements in geological materials by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with added internal standards », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 363, n° 3, p. 294-299, févr. 1999, doi: 10.1007/s002160051191.
- [9] S. A. Baker, M. Bi, R. Q. Aucelio, B. W. Smith, et J. D. Winefordner, « Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 1, p. 19-26, 1999, doi: 10.1039/a804060e.
- [10] D. Günther, A. v. Quadt, R. Wirz, H. Cousin, et V. J. Dietrich, « Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li₂B₄O₇ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards », *Microchimica Acta*, vol. 136, n° 3-4, p. 101-107, juin 2001, doi: 10.1007/s006040170038.
- [11] I. Hubová, M. Holá, J. Pinkas, et V. Kanický, « Examination of sol-gel technique applicability for preparation of pellets for soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 10, p. 1238-1243, 2007, doi: 10.1039/b701555k.
- [12] M. Petrelli, D. Perugini, G. Poli, et A. Peccerillo, « Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS », *Microchim Acta*, vol. 158, n° 3-4, p. 275-282, mai 2007, doi: 10.1007/s00604-006-0731-6.
- [13] B. Fernández, F. Claverie, C. Pécheyran, et O. F. X. Donard, « Solid-spiking isotope dilution laser ablation ICP-MS for the direct and simultaneous determination of trace elements in soils and sediments », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 23, n° 3, p. 367-377, 2008, doi: 10.1039/B711247E.

- [14] K. Ito *et al.*, « LA-ICP-MS analysis of pressed powder pellets to luminescence geochronology », *Chemical Geology*, vol. 262, n° 3-4, p. 131-137, mai 2009, doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.01.003.
- [15] L. Arroyo, T. Trejos, P. R. Gardinali, et J. R. Almirall, « Optimization and validation of a Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry method for the routine analysis of soils and sediments », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 64, n° 1, p. 16-25, janv. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2008.10.027.
- [16] K. P. Jochum *et al.*, « Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS », *Chemical Geology*, vol. 318-319, p. 31-44, juill. 2012, doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.05.009.
- [17] J. Malherbe, F. Claverie, A. Alvarez, B. Fernandez, R. Pereiro, et J. L. Molloy, « Elemental analyses of soil and sediment fused with lithium borate using isotope dilution laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry », *Analytica Chimica Acta*, vol. 793, p. 72-78, sept. 2013, doi: 10.1016/j.aca.2013.07.031.
- [18] M. Sánchez de la Torre *et al.*, « Applying ED-XRF and LA-ICP-MS to geochemically characterize chert. The case of the Central-Eastern Pre-Pyrenean lacustrine cherts and their presence in the Magdalenian of NE Iberia », *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 13, p. 88-98, juin 2017, doi: 10.1016/j.jasrep.2017.03.037.
- [19] V. M. Neves, G. M. Heidrich, F. B. Hanzel, E. I. Muller, et V. L. Dressler, « Rare earth elements profile in a cultivated and non-cultivated soil determined by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry », *Chemosphere*, vol. 198, p. 409-416, mai 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.165.
- [20] A. M. Horne, M. C. van Soest, K. V. Hodges, A. Tripathy-Lang, et J. K. Hourigan, « Integrated single crystal laser ablation U/Pb and (U-Th)/He dating of detrital accessory minerals – Proof-of-concept studies of titanites and zircons from the Fish Canyon tuff », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 178, p. 106-123, avr. 2016, doi: 10.1016/j.gca.2015.11.044.
- [21] T. L. Spano, A. Simonetti, E. Balboni, C. Dorais, et P. C. Burns, « Trace element and U isotope analysis of uraninite and ore concentrate: Applications for nuclear forensic investigations », *Applied Geochemistry*, vol. 84, p. 277-285, sept. 2017, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.07.003.
- [22] S. V. Jovanovic, T. Kell, J. El-Haddad, C. Cochrane, C. Drummond, et A. El-Jaby, « Trace analysis of uranium ore concentrates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for nuclear forensics », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 323, n° 2, Art. n° 2, févr. 2020, doi: 10.1007/s10967-019-06991-y.
- [23] P. Lach, J. Mercadier, J. Dubessy, M.-C. Boiron, et M. Cuney, « In Situ Quantitative Measurement of Rare Earth Elements in Uranium Oxides by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostand Geoanal Res*, vol. 37, n° 3, p. 277-296, sept. 2013, doi: 10.1111/j.1751-908X.2012.00161.x.
- [24] E. Avigliano *et al.*, « Strontium isotopes (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) reveal the life history of freshwater migratory fishes in the La Plata Basin », *River Res Applic*, vol. 36, n° 10, p. 1985-2000, déc. 2020, doi: 10.1002/rra.3727.
- [25] M. C. Santos *et al.*, « Biomonitoring of metal contamination in a marine prosobranch snail (*Nassarius reticulatus*) by imaging laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) », *Talanta*, vol. 80, n° 2, p. 428-433, déc. 2009, doi: 10.1016/j.talanta.2009.06.080.

- [26] S. M. Hogeling, M. T. Cox, R. M. Bradshaw, D. P. Smith, et C. J. Duckett, « Quantification of proteins in whole blood, plasma and DBS, with element-labelled antibody detection by ICP-MS », *Analytical Biochemistry*, vol. 575, p. 10-16, juin 2019, doi: 10.1016/j.ab.2019.03.006.
- [27] M. Cruz-Alonso, A. Lores-Padín, E. Valencia, H. González-Iglesias, B. Fernández, et R. Pereiro, « Quantitative mapping of specific proteins in biological tissues by laser ablation–ICP-MS using exogenous labels: aspects to be considered », *Anal Bioanal Chem*, vol. 411, n° 3, p. 549-558, janv. 2019, doi: 10.1007/s00216-018-1411-1.
- [28] J. S. Becker, M. Zoriy, C. Pickhardt, M. Przybylski, et J. S. Becker, « Investigation of Cu-, Zn- and Fe-containing human brain proteins using isotopic-enriched tracers by LA-ICP-MS and MALDI-FT-ICR-MS », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 242, n° 2-3, p. 135-144, avr. 2005, doi: 10.1016/j.ijms.2004.10.027.
- [29] B. Neumann, S. Hösl, K. Schwab, F. Theuring, et N. Jakubowski, « Multiplex LA-ICP-MS bio-imaging of brain tissue of a parkinsonian mouse model stained with metal-coded affinity-tagged antibodies and coated with indium-spiked commercial inks as internal standards », *Journal of Neuroscience Methods*, vol. 334, p. 108591, mars 2020, doi: 10.1016/j.jneumeth.2020.108591.
- [30] W. D. Stoner, « The analytical nexus of ceramic paste composition studies: A comparison of NAA, LA-ICP-MS, and petrography in the prehispanic Basin of Mexico », *Journal of Archaeological Science*, vol. 76, p. 31-47, déc. 2016, doi: 10.1016/j.jas.2016.10.006.
- [31] B. Siqin, Q.-H. Li, et F.-X. Gan, « Analysis of Some Chinese Potash Glass by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry and Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, vol. 41, n° 9, Art. n° 9, sept. 2013, doi: 10.1016/S1872-2040(13)60678-7.
- [32] S. M. Eggins, « Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 27, n° 2, p. 147-162, juill. 2003, doi: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00642.x.
- [33] M. Petrelli, D. Perugini, G. Poli, et A. Peccerillo, « Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS », *Microchim Acta*, vol. 158, n° 3-4, Art. n° 3-4, mai 2007, doi: 10.1007/s00604-006-0731-6.
- [34] S. Wu, V. Karius, B. C. Schmidt, K. Simon, et G. Wörner, « Comparison of Ultrafine Powder Pellet and Flux-free Fusion Glass for Bulk Analysis of Granitoids by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostand Geoanal Res*, vol. 42, n° 4, Art. n° 4, déc. 2018, doi: 10.1111/ggr.12230.
- [35] C. O'Connor, M. R. Landon, et B. L. Sharp, « Absorption coefficient modified pressed powders for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 3, Art. n° 3, 2007, doi: 10.1039/B612512C.
- [36] I. Hubová, M. Holá, J. Pinkas, et V. Kanický, « Examination of sol-gel technique applicability for preparation of pellets for soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 10, Art. n° 10, 2007, doi: 10.1039/b701555k.
- [37] W. Klemm et G. Bombach, « A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 370, n° 5, Art. n° 5, juill. 2001, doi: 10.1007/s002160100848.
- [38] S. V. Jovanovic, T. Kell, J. El-Haddad, C. Cochrane, C. Drummond, et A. El-Jaby, « Trace analysis of uranium ore concentrates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for

- nuclear forensics », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 323, n° 2, Art. n° 2, févr. 2020, doi: 10.1007/s10967-019-06991-y.
- [39] D. Garbe-Schönberg et S. Müller, « Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 29, n° 6, p. 990-1000, 2014, doi: 10.1039/C4JA00007B.
- [40] K. P. Jochum *et al.*, « Nano-Powdered Calcium Carbonate Reference Materials: Significant Progress for Microanalysis? », *Geostand Geoanal Res*, vol. 43, n° 4, p. 595-609, déc. 2019, doi: 10.1111/ggr.12292.
- [41] A. A. Van Heuzen, « Analysis of solids by laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry (LA-ICP-MS)—I. matching with a glass matrix », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 46, n° 14, p. 1803-1817, janv. 1991, doi: 10.1016/0584-8547(91)80207-J.
- [42] F. E. Lichte, « Determination of Elemental Content of Rocks by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 67, n° 14, p. 2479-2485, juill. 1995, doi: 10.1021/ac00110a024.
- [43] B. E. Naes, S. Umpierrez, S. Ryland, C. Barnett, et J. R. Almirall, « A comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, micro X-ray fluorescence spectroscopy, and laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of automotive glass », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 63, n° 10, Art. n° 10, oct. 2008, doi: 10.1016/j.sab.2008.07.005.
- [44] K. Smith, T. Trejos, R. J. Watling, et J. Almirall, « A Guide for the Quantitative Elemental Analysis of Glass Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », p. 8, 2006.
- [45] S. C. Jantzi et J. R. Almirall, « Characterization and forensic analysis of soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) », *Anal Bioanal Chem*, vol. 400, n° 10, Art. n° 10, juill. 2011, doi: 10.1007/s00216-011-4869-7.
- [46] C. E. de B. Pereira, N. Miekeley, G. Poupeau, et I. L. Küchler, « Determination of minor and trace elements in obsidian rock samples and archaeological artifacts by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using synthetic obsidian standards », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, n° 10, p. 1927-1940, oct. 2001, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00339-1.
- [47] S. C. Jantzi et J. R. Almirall, « Elemental Analysis of Soils Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Multivariate Discrimination: Tape Mounting as an Alternative to Pellets for Small Forensic Transfer Specimens », *Appl Spectrosc*, vol. 68, n° 9, Art. n° 9, sept. 2014, doi: 10.1366/13-07351.
- [48] J. S. Crain et D. L. Gallimore, « Determination of trace impurities in uranium oxides by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 7, n° 4, p. 605, 1992, doi: 10.1039/ja9920700605.
- [49] M. Motelica-Heino, S. Rauch, G. M. Morrison, et O. F. X. Donard, « Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS », *Analytica Chimica Acta*, vol. 436, n° 2, p. 233-244, juin 2001, doi: 10.1016/S0003-2670(01)00967-9.
- [50] S. Bürger *et al.*, « Quantifying multiple trace elements in uranium ore concentrates: an interlaboratory comparison », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 301, n° 3, Art. n° 3, sept. 2014, doi: 10.1007/s10967-014-3224-9.
- [51] R. Glaus, R. Kaegi, F. Krumeich, et D. Günther, « Phenomenological studies on structure and elemental composition of nanosecond and femtosecond laser-generated aerosols with implications on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n° 9-10, Art. n° 9-10, sept. 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.07.005.

- [52] L. Moenke-Blankenburg, T. Schumann, et J. Nölte, « Direct solid soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 9, n° 9, Art. n° 9, 1994, doi: 10.1039/JA9940901059.
- [53] H.-R. Kuhn et D. Günther, « Elemental Fractionation Studies in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry on Laser-Induced Brass Aerosols », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 4, Art. n° 4, févr. 2003, doi: 10.1021/ac0259919.
- [54] P. K. Mukherjee, P. P. Khanna, et N. K. Saini, « Rapid Determination of Trace and Ultra-Trace Level Elements in Diverse Silicate Rocks in Pressed Powder Pellet Targets by LA-ICP-MS using a Matrix Independent Protocol », *Geostand Geoanal Res*, p. n/a-n/a, oct. 2013, doi: 10.1111/j.1751-908X.2013.012015.x.
- [55] L. Arroyo, T. Trejos, P. R. Gardinali, et J. R. Almirall, « Optimization and validation of a Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry method for the routine analysis of soils and sediments », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 64, n° 1, Art. n° 1, janv. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2008.10.027.
- [56] D. Günther, A. v. Quadt, R. Wirz, H. Cousin, et V. J. Dietrich, « Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li₂B₄O₇ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards », *Microchimica Acta*, vol. 136, n° 3-4, Art. n° 3-4, juin 2001, doi: 10.1007/s006040170038.
- [57] Z. Chen, « Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 12, p. 1823-1828, 1999, doi: 10.1039/A903272J.
- [58] Z. Yu, M. D. Norman, et P. Robinson, « Major and Trace Element Analysis of Silicate Rocks by XRF and Laser Ablation ICP-MS Using Lithium Borate Fused Glasses: Matrix Effects, Instrument Response and Results for International Reference Materials », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 27, n° 1, Art. n° 1, mars 2003, doi: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00713.x.
- [59] S. A. Baker, M. Bi, R. Q. Aucelio, B. W. Smith, et J. D. Winefordner, « Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 1, Art. n° 1, 1999, doi: 10.1039/a804060e.
- [60] P. Musil, V. Otruba, V. Kanický, et J.-M. Mermet, « Determination of elements in agricultural soils using IR laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 55, n° 11, p. 1747-1758, nov. 2000, doi: 10.1016/S0584-8547(00)00280-9.
- [61] J.-M. Mermet, « Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n° 7, p. 509-523, juill. 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.05.007.
- [62] N. M. M. Al-mhanna et H. Huebner, « Quantification of Full Range Ethanol Concentrations by using pH Sensor », *IJC*, vol. 3, n° 1, p. p47, janv. 2011, doi: 10.5539/ijc.v3n1p47.
- [63] Y. Panina, A. Germond, B. G. David, et T. M. Watanabe, « Pairwise efficiency: a new mathematical approach to qPCR data analysis increases the precision of the calibration curve assay », *BMC Bioinformatics*, vol. 20, n° 1, p. 295, déc. 2019, doi: 10.1186/s12859-019-2911-5.
- [64] J. Tellinghuisen et A.-N. Spiess, « Comparing real-time quantitative polymerase chain reaction analysis methods for precision, linearity, and accuracy of estimating amplification efficiency », *Analytical Biochemistry*, vol. 449, p. 76-82, mars 2014, doi: 10.1016/j.ab.2013.12.020.

- [65] J. Tellinghuisen, « Calibration: Detection, Quantification, and Confidence Limits Are (Almost) Exact When the Data Variance Function Is Known », *Anal. Chem.*, vol. 91, n° 14, p. 8715-8722, juill. 2019, doi: 10.1021/acs.analchem.9b00119.
- [66] Y. Kil, « In-situ determination of trace elements in clinopyroxene from mantle rocks by LA-ICP-MS: Comparison of different external standards », *J Anal Chem*, vol. 66, n° 5, p. 496-503, mai 2011, doi: 10.1134/S106193481105008X.
- [67] Y. Kil et H. Jung, « LA-ICP-MS analysis of natural rock samples using XRF glass beads », *Geosci J*, vol. 19, n° 1, p. 45-52, mars 2015, doi: 10.1007/s12303-014-0063-1.
- [68] T. E. Jeffries, N. J. G. Pearce, W. T. Perkins, et A. Raith, « Chemical fractionation during infrared and ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry—implications for mineral microanalysis », *Anal. Commun.*, vol. 33, n° 1, p. 35-39, 1996, doi: 10.1039/AC9963300035.
- [69] Peter. Arrowsmith, « Laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 59, n° 10, p. 1437-1444, mai 1987, doi: 10.1021/ac00137a014.
- [70] D. Figg et M. S. Kahr, « Elemental Fractionation of Glass Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Appl Spectrosc*, vol. 51, n° 8, Art. n° 8, août 1997, doi: 10.1366/0003702971941728.
- [71] I. Kroslakova et 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.*, vol. 22, n° 1, Art. n° 1, 2007, doi: 10.1039/B606522H.
- [72] T. Trejos et J. R. Almirall, « Effect of Fractionation on the Forensic Elemental Analysis of Glass Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 5, p. 1236-1242, mars 2004, doi: 10.1021/ac0349330.
- [73] D. J. Figg, J. B. Cross, et C. Brink, « More investigations into elemental fractionation resulting from laser ablation—inductively coupled plasma—mass spectrometry on glass samples », *Applied Surface Science*, vol. 127-129, p. 287-291, mai 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00644-2.
- [74] I. Kroslakova et 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.*, vol. 22, n° 1, Art. n° 1, 2007, doi: 10.1039/B606522H.
- [75] Z. Yu, M. D. Norman, et P. Robinson, « Major and Trace Element Analysis of Silicate Rocks by XRF and Laser Ablation ICP-MS Using Lithium Borate Fused Glasses: Matrix Effects, Instrument Response and Results for International Reference Materials », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 27, n° 1, Art. n° 1, mars 2003, doi: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00713.x.

III) Comparaison de deux protocoles de fusion alcaline : mise en solution de l'échantillon ou formation de perles de verre, pour l'analyse multi-élémentaire d'échantillons silicatés

Michaël Susset¹, Cécile Pascual¹, Guillaume Maury², Valérie Granger², Anne-Claire Humbert¹, Fabien Pointurier¹, Christophe Pécheyran³

¹CEA, DAM, DIF, F-91297, Arpajon, France.

²Orano Mining, CIME, 2 route de Lavaugrasse, 87250 Bessines-sur-Gartempe, France.

³Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Avenue de l'Université, 64012 PAU cedex, France.

1) Abstract

Dans cette étude, deux méthodes d'analyse multi-élémentaire de solides pulvérulents (roches silicatées) sont comparées. Toutes deux reposent sur la fusion alcaline pour la préparation des échantillons : la première consiste à dissoudre le mélange fondu puis à doser les concentrations élémentaires par ICP-AES et/ou ICP-MS et la seconde consiste à former des perles de verre puis à réaliser les mesures par nsLA-ICP-MS. Dans cette étude, cinq matériaux silicatés de référence certifiés, dont les teneurs en silice sont comprises entre 54,00 et 72,83 %, ont été analysés. Les limites de détection sont plus élevées pour les mesures par ICP-AES (médiane à 0,57 ppm) par rapport aux mesures par nsLA-ICP-MS (LOD médiane à 0,96 ppb pour la même liste d'éléments analysés). Les LOD plus faibles sont obtenues pour les mesures par ICP-MS (médiane à 0,58 ppb contre 2,5 ppb pour les cinq mêmes éléments analysés). Les méthodes présentées permettent l'obtention de résultats en accord avec les valeurs certifiées pour la majorité des éléments analysés (77 % de zêta-scores compris entre -2 et +2 par la mise en solution des échantillons contre 86 % avec le couplage LA-ICP-SFMS). Des zêta-scores médians plus proches de zéro sont obtenus dans le cas du couplage LA-ICP-MS pour les cinq géostandards analysés. Les analyses par LA-ICP-MS, avec la méthode présentée, ne permettent pas de quantifications exactes, à l'échelle des concentrations mesurées, de Co, Ni, Cu, Zn et Cd. Des biais sont également constatés pour Fe, Rb et Cs pour les analyses suite à la mise en solution. Les biais observés pour certains de ces éléments seraient dus à une perte partielle par volatilisation au cours de l'étape de fusion alcaline.

Mots-clés : Ablation laser nanoseconde 213 nm ; échantillons géologiques ; perles de verre ; dissolution de l'échantillon ; analyses multi-élémentaires ; éléments traces

2) Introduction

Pour le dosage des impuretés élémentaires dans les solides par ICP-MS et ICP-AES par voie conventionnelle dite « humide », il est nécessaire au préalable de dissoudre l'échantillon. Les méthodes les plus couramment employées pour la dissolution des matériaux géologiques reposent sur l'utilisation d'acides tels que HF, HNO₃ ou HClO₃ [1–5] ou la fusion alcaline [6–10]. Ces deux méthodes, bien que largement utilisées, présentent divers inconvénients. Dans le cas des attaques acides, certains minéraux (silice, zircons,

etc.) sont très difficiles à dissoudre. Il est nécessaire pour cela d'utiliser de l'acide fluorhydrique (HF). Cependant, l'utilisation de HF seul pour l'attaque acide des silicates n'est pas adaptée à l'analyse de certains éléments comme les éléments terres rares (REE, acronyme de *Rare Earth Elements*), Ca, Mg et Al, car ils forment des précipités [2], [11], [12]. De manière générale, pour dissoudre les roches, les laboratoires utilisent couramment différents acides comme HClO₃, HCl, HF et HNO₃ [12]. Cependant, l'utilisation de plusieurs attaques acides successives multiplie les étapes de préparation, les sources de contaminations et allonge le temps de préparation. Dans le cas spécifique de l'analyse des matériaux silicatés, il peut être préférable d'opter pour la fusion alcaline. La fusion alcaline est efficace pour la décomposition des minéraux difficiles à dissoudre [9], mais la température élevée utilisée lors de la fusion conduit à la perte d'éléments volatils. Dans le cas d'une analyse par ICP-MS et ICP-AES, le mélange fondu est versé dans une solution acide et diluée pour que la concentration en sels dissouts soit suffisamment faible (moins de 0,1%) pour les mesures. Enfin, il convient de signaler que, même lorsque la dissolution est totale, certains éléments chimiques (Hf, Nb, Ta, Zr, etc.) sont instables dans les milieux habituellement utilisés pour les mesures par ICP-MS ou ICP-AES (solutions aqueuses faiblement acidifiées avec HNO₃).

Le couplage LA-ICP-MS permet l'analyse directe de solides en s'affranchissant des étapes de mise en solutions. Différentes méthodes de mise en forme des solides pulvérulents avant les mesures par LA-ICP-MS ont également été décrites : préparation de perles de verre par fusion alcaline [13], [14], mélange avec un liant organique puis pastillage [15–20], par procédé sol-gel [21–23], mélange avec une colle liquide [24], dépôt sur une surface adhésive [25], frittage [26], formation d'un complexe de zinc [27], par pastillage d'échantillons nanométriques [28], [29] après une dissolution partielle par NH₄HF₂ [30]. La formation de perles de verre permet d'obtenir des signaux moins fluctuants (chapitre 2) [31] et des résultats globalement plus satisfaisants que les méthodes qui impliquent un pastillage (section 3.II) [1], [13]. De plus, des résultats présentés plus loin dans le chapitre 4 montrent que la formation de perles de verre permet de réaliser des étalonnages avec des matériaux de référence de matrice différente de celle des échantillons. Ceci permet d'élargir considérablement le nombre de matériaux étalons utilisables, car il est souvent très difficile de trouver des étalons de même matrice que les échantillons. Toutefois, l'inconvénient de cette technique est la plus forte instabilité des signaux, en comparaison avec l'analyse de liquides. Il en résulte des incertitudes de mesure plus élevées que la méthode classique basée sur une dissolution par voie liquide ou par fusion alcaline puis mesure par ICP-MS et/ou ICP-AES.

Dans ce chapitre, les performances obtenues avec le couplage LA-ICP-MS à partir de perles de verre préparées par fusion alcaline sont comparées à celles de la dissolution par fusion alcaline suivie d'une mesure par ICP-MS et ICP-AES. Les analyses par LA-ICP-MS ont été réalisées au CEA/DAM et les analyses par ICP-MS et ICP-AES ont été effectuées par Orano Mines (CIME, site de Bessines). Les deux laboratoires ont analysé les mêmes matériaux de référence certifiés (MRC) de nature géologique composée en majorité de silicates. Il convient de noter que les deux méthodes nécessitent un temps de préparation des échantillons réduit (moins de deux heures). À notre connaissance, il s'agit de la première comparaison des quantifications réalisées par LA-ICP-MS en régime impulsif nanoseconde à 213 nm et par ICP-MS/ICP-AES après mise en forme (formation de perle de verre) ou dissolution par fusion alcaline.

3) Matériel et méthodes

a) Instrumentation

i) Le couplage LA-ICP-SFMS pour les analyses directes des matériaux sous forme de perle de verre

Les réglages et l'instrumentation sont décrits dans la section 3.II. Les principales caractéristiques du dispositif d'ablation laser, les paramètres d'ablation laser et les paramètres de mesure par ICP-MS à secteur magnétique (ICP-SFMS) sont détaillés dans le Tableau 34.

Tableau 34: Réglages de l'ICP-MS et du système d'ablation laser.

Element XR ICP-SFMS (Thermo Fischer Scientific, Bremen, Allemagne)		Système d'ablation laser LSX-213-G2+ (Teledyne CETAC, Omaha NE, USA)	
Gaz de plasmagène (Ar)	16 L/min	Chambre d'ablation	HelEx équipée du système ARIS
Gaz auxiliaire (Ar)	0,80 L/min	Longueur d'onde	213 nm
Gaz d'échantillonnage (Ar)	0,75 L/min	Durée d'impulsion	≈ 4 ns
Puissance du plasma	1250 W	Gaz : - He	0,45 L/min
		- N2	12 mL/min
Nombre de répliques de mesure	3	Diamètre de spot	100 µm
<i>Sample time</i>	5 (LR) et 10 ms (MR)	Vitesse de balayage	10 µm/s
<i>Sample per peak</i>	30 (LR et MR)	Fréquence	20 Hz
<i>Integration window</i>	11 (LR) et 31 % (MR)	Fluence	15 J/cm ²
<i>Mass window</i>	11 (LR) et 110 % (MR)		
<i>Runs</i>	100 (LR) et 30 (MR)		
Temps d'analyse par nucléide et par réplique de mesure	1,5 (LR) et 9,9 s (MR)		

ii) ICP-AES et ICP-QMS pour les analyses de liquides

Trois instruments différents ont été utilisés pour le dosage multi-élémentaire par voie liquide : deux ICP-AES (un Vista Pro, Varian, Palo Alto Cf, USA et un Ultima 2, Horiba Scientific, Kyoto, Japon), et un ICP-MS quadripolaire (ICP-QMS) (Agilent 7900, Santa Clara Cf, USA). Ce dernier est équipé de cônes en Ni. Les principaux paramètres de ces trois instruments sont détaillés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Réglages des ICP-AES et ICP-QMS

	ICP-AES Ultima 2	ICP-AES Vista	ICP-QMS 7900
Gaz plasmagène (Ar)	13 L/min	15 L/min	15 L/min
Gaz auxiliaire (Ar)	-	1,5 L/min	0,9 L/min
Gainage	0,2 à 0,5 L/min selon élément	-	-
Gaz de nébulisation (Ar)	1 L/min	1 L/min	1,09 L/min
Débit de nébulisation des échantillons	1 mL/min	1 mL/min	0,32 mL/min
Puissance du plasma	1200 W	1200 W	1550 W
Nombre de répliques de mesure	3	3	3
Temps d'analyse par élément/nucléide et par réplique de mesure	9 s	30 s	30 s

b) Matériaux de référence certifiés

Cinq matériaux de référence certifiés (MRC) de différentes origines géologiques ont été analysés et quantifiés suivant les deux méthodes mentionnées ci-dessus. Dans le cas des quantifications par LA-ICP-SFMS, sept autres MRC silicatés ont été préparés et analysés en tant qu'étalons, ces douze matériaux sont présentés dans le Tableau 36. L'ajout de ces étalons permet d'élargir les gammes d'étalonnage pour la majorité des éléments dosés dans le cas de la mesure par LA-ICP-MS.

Tableau 36 : Liste des MRC utilisés, nature géologique et origine de ces matériaux.

Matériau de référence certifié	Nature	Origine
AC-E	Granite	CRPG, CNRS, France
GA*		
GH		
GS-N*		
PM-S	Microgabbro	China National Analysis Center for Iron and Steel, China
ZW-C*	Zinnwaldite	
NCS DC73301*	Roche à composition non définie	China National Analysis Center for Iron and Steel, China
NCS DC73302		
SY-3*	Syénite	CANMET, Canada
SY-4	Gneiss dioritique	
MP-2a	Minerai de W et de Mo	
GnA	Greisen	Breitländer Eichproben und Labormaterial GmbH, Germany

*MRC utilisé en tant qu'échantillon.

Pour les analyses après dissolution de l'échantillon, les étalonnages ont été effectués avec des solutions multi-élémentaires et monoélémentaires SPEX CertiPrep (Metuchen NJ, USA) diluées dans HNO₃.

c) Paramètres d'acquisition et schéma d'ablation pour les analyses LA-ICP-SFMS

Pour chaque ligne d'ablation, 43 nucléides de 39 éléments différents ont été analysés en basse résolution ($R = 300$) : ^9Be , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{93}Nb , $^{95,97}\text{Mo}$, ^{103}Rh , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{115}In , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , $^{137,138}\text{Ba}$, ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{197}Au , ^{201}Hg , ^{205}Tl , $^{206,207,208}\text{Pb}$, ^{209}Bi , ^{232}Th et ^{238}U . 22 nucléides de 20 éléments ont été mesurés en moyenne résolution ($R = 4000$) : ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{39}K , ^{44}Ca , ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{51}V , $^{52,53}\text{Cr}$, ^{55}Mn , $^{56,57}\text{Fe}$, ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{69}Ga , ^{72}Ge , ^{75}As , ^{77}Se , ^{103}Rh et ^{115}In .

Une quantification totale de Pb a été réalisée en additionnant les intensités des signaux obtenus pour les trois isotopes analysés par LA-ICP-MS. Des résultats similaires sont obtenus pour l'analyse de différents isotopes de certains éléments (Cr, Fe, Mo et Ba). Aucun résultat ne sera présenté pour Ni, Sb et Te à cause de problèmes liés à l'étalonnage (seulement deux points d'étalonnages ou coefficient de détermination trop faible).

Le temps total d'ablation d'une ligne est de 7,7 minutes. Le temps d'acquisition est de 1,5 seconde par nucléide en basse résolution (100 mesures de 15 ms) et de 0,9 seconde par nucléide en moyenne résolution (30 mesures de 30 ms). Trois lignes d'ablation ont été réalisées sur chaque préparation.

d) Paramètres d'acquisition pour les analyses ICP-AES et ICP-QMS

39 éléments ont été analysés avec l'instrument ICP-AES Vista Pro (Varian, Palo Alto Cf, USA) : Al, As, Ba, Be, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, La, Mn, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Pt, Rh, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, V, W, Y, Yb, Zn et Zr. L'ICP-AES Ultima 2 a été utilisé pour quantifier Ca, Mg and Na, car il présente des LOD plus faibles et une résolution plus importante que le Vista Pro. Enfin, ^{85}Rb , ^{111}Cd , ^{133}Cs , ^{175}Lu et ^{238}U ont été analysés avec l'ICP-QMS Agilent 7900, en raison de leurs très faibles concentrations.

Les échantillons dissouts ont été dilués de manière à ce que les points de mesure se situent dans la gamme d'étalonnage.

e) Traitement du signal

i) LA-ICP-SFMS

Les signaux sont normalisés par rapport à l'étalon interne In après un traitement de 3 sigmas pour les analyses LA-ICP-MS. Une méthode de régression linéaire pondérée a été utilisée pour l'étalonnage. Tous les calculs pour la normalisation du signal, la calibration, les limites de détection (LOD) et les incertitudes combinées élargies sont décrits dans un travail précédent (chapitre 3.II.). Les LOD de la méthode ont été estimées à partir de l'analyse d'une perle de verre fabriquée avec de la silice pure (billes de 0,5 μm de diamètre, 99,9 % de pureté, Thermo Scientific). Les LOD instrumentales ont été calculées à partir du signal du bruit de fond instrumental.

ii) ICP-AES et ICP-QMS

Les concentrations sont issues des logiciels des instruments de mesure. Les incertitudes sont fixées à 15 % ($k = 2$). Les LOD instrumentales ont été calculées suivant la même méthode que celle décrite pour le couplage LA-ICP-SFMS, en prenant comme blanc la solution de HNO_3 diluée utilisée comme milieu de dilution des échantillons.

f) Méthodes de préparation des échantillons

i) Préparation des perles de verre pour analyses par LA-ICP-SFMS

L'échantillon est mélangé avec un mélange de fondants (métaborate et tétraborate de lithium) (voir chapitre 2). Le mélange est fondu à 1055°C et forme les perles de verre une fois refroidies. Les étalons et les échantillons ont été préparés suivant ce même protocole.

ii) Dissolution des échantillons par fusion alcaline pour analyses par ICP-AES et ICP-QMS

0,2 g d'échantillon, 0,5 g de métaborate de lithium (fondant) et 0,2 g d'iodure de potassium (agent mouillant) sont pesés et mélangés dans un creuset en Pt-Au (95/5 ; m/m). Les creusets sont placés dans la perleuse et sont chauffés à 1000°C pendant 30 secondes sans agitation, puis pendant 2 min avec une agitation pendulaire à 25° et 1 min à 30° . Le mélange fondu est ensuite versé dans des béchers en téflon contenant 10 mL de HNO_3 à 65 % (qualité Norma Pur). Le mélange est agité, grâce à un barreau aimanté, pendant 4 minutes au cours refroidissement des préparations. 10 mL d' HNO_3 à 65 % sont ajoutés au mélange. Le mélange est laissé sous agitation sur une plaque chauffante à 210°C jusqu'à la dissolution complète. La solution obtenue est ensuite complétée à 100 mL avec de l'eau permutée dans une fiole jaugée.

4) Résultats et discussions

Les limites de détection instrumentales sont présentées dans la Figure 38. Les limites de détection estimées pour l'analyse de solides après dissolution sont cohérentes avec celles généralement données dans la littérature : de l'ordre de la ppm pour l'ICP-AES et de l'ordre de la ppb pour l'ICP-MS. Pour une même liste de 38 éléments, les LOD instrumentales médianes pour l'ICP-AES et le couplage LA-ICP-SFMS sont de 0,50 ppm et 0,85 ppb respectivement. Les LOD instrumentales obtenues pour le couplage LA-ICP-SFMS sont plus faibles pour les éléments lourds (Lu et U) mais plus élevées pour les éléments plus légers (Rb, Cs et Cd) que celles obtenues avec l'ICP-QMS pour les cinq éléments analysés en commun. Seules les LOD instrumentales sont comparées dans cette section, les LOD de la méthode LA-ICP-SFMS sont détaillées dans le Matériel Supplémentaire. La LOD de la méthode LA-ICP-SFMS médiane est de 0,16 ppm.

Les écarts aux valeurs certifiées, représentées sous forme de boîtes de Tukey, sont présentés dans la Figure 39. Les résultats des mesures quantitatives sont détaillés pour les cinq MRC dans le Tableau 37.

Au regard des incertitudes sur les concentrations mesurées et certifiées, les deux méthodes permettent l'obtention de résultats satisfaisants avec des zêta scores compris entre -2 et +2 pour une majorité d'éléments. En effet, 202 sur 235 zêta-scores sont compris entre -2 et +2 pour le couplage LA-ICP-SFMS,

soit 86 %, contre 97 sur 124 pour la méthode liquide, soit 77 %. Les zêta-scores médians sont compris entre -0,61 et -1,49 pour les cinq MRC pour la méthode « liquide » et entre +0,42 et -0,27 % pour la méthode « solide ». Les résultats obtenus par la méthode de référence sont globalement systématiquement sous-estimés (écarts aux valeurs certifiées médianes compris entre -10,9 et -18,4 %). Des explications possibles seraient une dissolution incomplète des MRC ou des effets de matrices entre les étalons et les échantillons (fortes concentrations en sels de Li et B dans les échantillons). Enfin, il peut subsister une très légère quantité de matière dans les creusets, avant le premier mélange dans l'acide. Toutefois, les incertitudes de mesure (incertitudes de la méthode fixées à 15 % par le laboratoire) et les incertitudes indiquées dans les certificats couvrent généralement les écarts. Les incertitudes obtenues par la méthode solide sont globalement plus faibles, l'incertitude élargie médiane est de 12,0 % et les premiers et troisièmes quartiles sont respectivement de 9,0 et 16,5 %. Toutefois, il convient de préciser que les incertitudes estimées pour les deux méthodes ont été obtenues suivant deux approches différentes. La tendance observée dans cette étude n'est pas représentative de celle décrite dans la littérature.

Figure 38 : : LOD instrumentales, en $\mu\text{g/g}$, pour tous les éléments analysés et suivant les différents types d'instruments : (a) LA-ICP-SFMS et ICP-AES, (b) LA-ICP-SFMS et ICP-QMS.

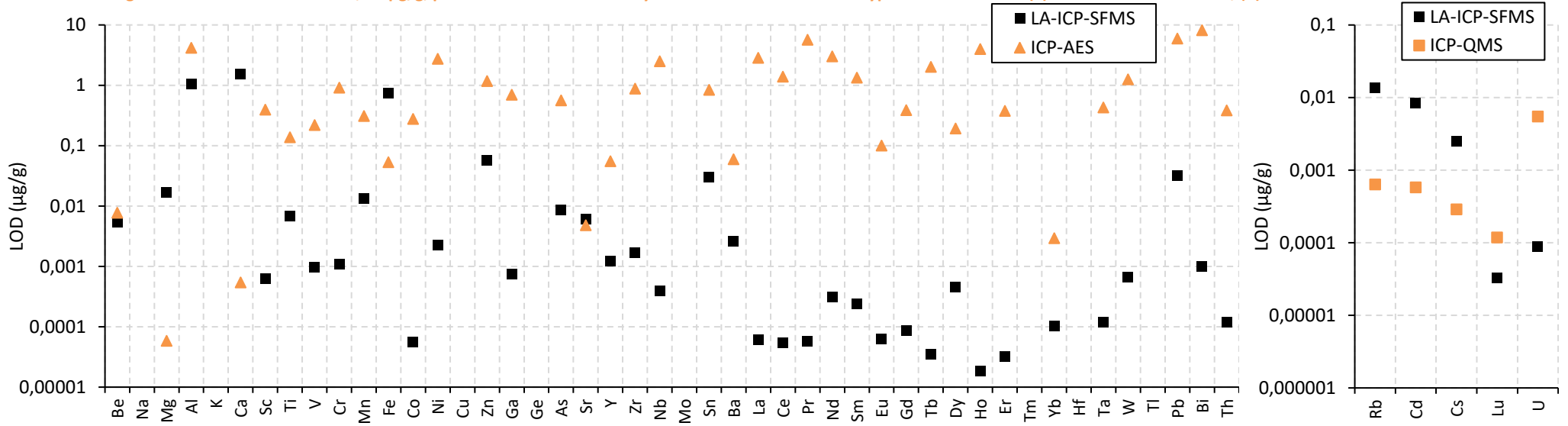
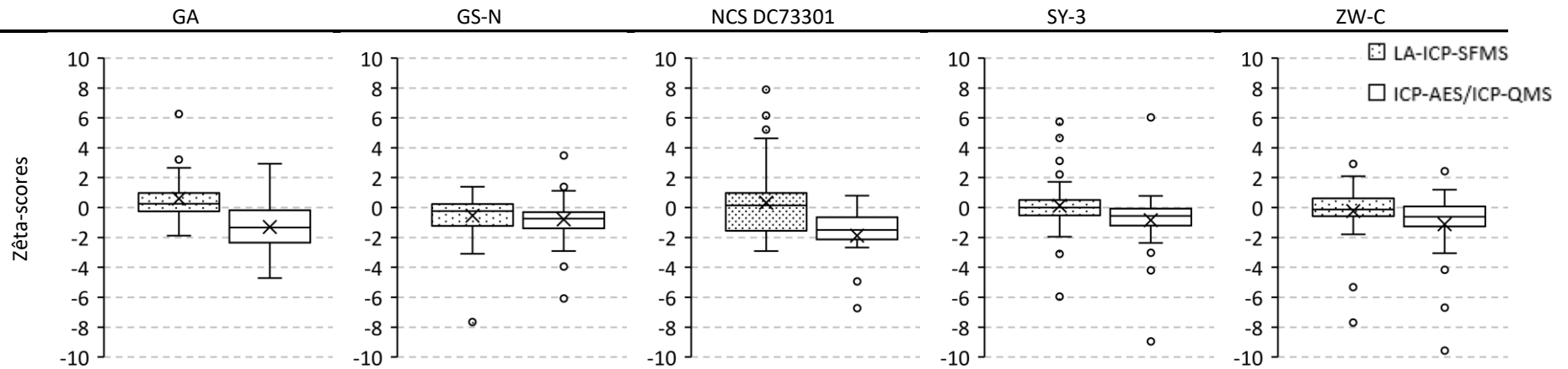


Figure 39 : Boîtes de Tukey représentant les zêta-scores pour les 5 MRC et les deux méthodes pour l'ensemble des éléments analysés.



ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

Tableau 37 : Concentrations élémentaires dans divers MRC géologiques données par le certificat et mesurées, et leurs incertitudes combinées élargies ($k = 2$) en $\mu\text{g/g}$. Les concentrations dont les incertitudes combinées élargies relatives sont supérieures à 100 % ($k = 2$) sont indiquées sans incertitude et après le symbole "≈". Les concentrations suivies de « * » sont hors gamme d'étalonnage. Un « - » est présent lorsque la quantification n'a pas été réalisée. Les résultats soulignés ont un zêta-score inférieur à -2 ou supérieur à ++2, et en gras lorsque le zêta-score est inférieur à -3 ou supérieur à +3.

Élément	GA			GS-N		
	LA-ICP-SFMS	ICP-AES/ICP-QMS	Certified	LA-ICP-SFMS	ICP-AES/ICP-QMS	Certified
Be	4,0 ± 0,3	-	3,6 ± 0,3	5,3 ± 0,5	-	5,4 ± 0,1
Na	-	47500 ± 7200	26340 ± 230	-	23600 ± 3540	27970 ± 370
Mg	5890 ± 510	5000 ± 750	5729 ± 241	12900 ± 1800	12380 ± 1860	13870 ± 300
Al	88000 ± 11000	79400 ± 12000	76740 ± 480	83000 ± 14000	76300 ± 11500	77640 ± 480
K	39000 ± 5000	-	33450 ± 250	36000 ± 6000	-	38440 ± 500
Ca	<u>23500 ± 2700</u>	14750 ± 2220	17500 ± 210	17300 ± 2600	14600 ± 2190	17870 ± 360
Sc	8,6 ± 0,9	-	7 ± 1,4	7,8 ± 1,1	-	7,3 ± 0,4
Ti	2400 ± 210	1780 ± 270	2280 ± 60	4000 ± 600	3550 ± 540	4076 ± 180
V	44 ± 6	-	38 ± 4	62 ± 9	49,7 ± 7,5	65 ± 8
Cr	8,6 ± 1,1	-	12 ± 3	56 ± 8	50,6 ± 7,6	55 ± 4
Mn	760 ± 80	496 ± 75	700 ± 30	490 ± 80	<u>317,8 ± 47,7</u>	434,7 ± 31,0
Fe	32000 ± 6000	16940 ± 2550	30000 ± 1100	37000 ± 7000	23540 ± 3540	39050 ± 1710
Co	18 ± 4*	-	5 ± 0,7	≈ 130*	60,7 ± 9,2	65 ± 4
Ni	-	-	7 ± 3	-	32 ± 5	34 ± 4
Cu	67 ± 8	-	16 ± 1,5	24 ± 4	27 ± 5	20 ± 0,7
Zn	<u>138 ± 23</u>	54,8 ± 8,3	80 ± 10	<u>30 ± 6*</u>	44,4 ± 6,7	48 ± 3,3
Ga	17,8 ± 2,3	-	16 ± 2	20 ± 4	17 ± 3	22 ± 3
Ge	2,9 ± 0,5	-	(1,7)	1,0 ± 0,3	-	(1,3)
As	<u>49 ± 18</u>	-	1,7 ± 0,4	21 ± 14	-	1,6 ± 0,3
Rb	186 ± 14	150 ± 23	175 ± 5	189 ± 20	253 ± 38	185 ± 5
Sr	286 ± 19	<u>212,5 ± 31,9</u>	310 ± 12	500 ± 50	<u>390 ± 59</u>	570 ± 19
Y	16,7 ± 2,0	-	21 ± 2	13 ± 2	-	16 ± 0,6
Zr	146 ± 11	142,5 ± 21,4	150 ± 12	198 ± 18	201,5 ± 30,3	235 ± 15
Nb	11,5 ± 1,6	-	12 ± 1,6	24 ± 3	19 ± 3	21 ± 3
Mo	0,41 ± 0,10*	-	0,5 ± 0,1	1,1 ± 0,3	-	1,2 ± 0,3
Cd	3,1 ± 0,5	-	(0,13)	2,7 ± 0,5	-	(0,04)
Sn	2,3 ± 0,7	-	2,7 ± 0,3	3,4 ± 0,8	10 ± 2	3 ± 0,2
Sb	0,71 ± 0,13	-	0,2 ± 0,1	1,2 ± 0,2	-	0,7 ± 0,17
Cs	<u>7,7 ± 0,6</u>	3,29 ± 0,5	6 ± 0,5	6,3 ± 0,7	<u>3,82 ± 0,58</u>	5,4 ± 0,26
Ba	794 ± 54	672 ± 101	840 ± 22	1210 ± 110*	1183 ± 178	1400 ± 44
La	40 ± 4	39 ± 6	40 ± 3	64 ± 6	68 ± 11	75 ± 2,7
Ce	76 ± 6	82 ± 13	76 ± 4	123 ± 11	127 ± 20	135 ± 7
Pr	9,8 ± 0,7	-	8,3 ± 0,3	15,4 ± 1,4	21 ± 4	14,5 ± 0,6
Nd	28 ± 3	-	27 ± 3	44 ± 5	23 ± 4	49 ± 1,5
Sm	4,8 ± 0,6	-	5 ± 0,5	6,4 ± 0,8	-	7,5 ± 0,22
Eu	1,03 ± 0,09	-	1,08 ± 0,05	1,42 ± 0,14	-	1,7 ± 0,06
Gd	4,2 ± 0,4	-	3,8 ± 0,3	4,7 ± 0,5	-	5,2 ± 0,3
Tb	0,685 ± 0,069	-	0,6 ± 0,1	0,66 ± 0,08	-	0,6 ± 0,04
Dy	3,2 ± 0,5	-	3,3 ± 0,3	2,7 ± 0,5	-	3,1 ± 0,3
Ho	0,525 ± 0,043	-	0,7 ± 0,1	0,39 ± 0,05	-	0,6 ± 0,16
Er	1,47 ± 0,11	-	1,9 ± 0,2	0,96 ± 0,09*	-	1,5 ± 0,15
Tm	0,288 ± 0,039	-	0,3 ± 0,04	0,208 ± 0,038	-	0,22 ± 0,03
Yb	1,95 ± 0,23	-	2 ± 0,2	1,37 ± 0,22	-	1,4 ± 0,15
Lu	0,286 ± 0,033	-	0,3 ± 0,03	0,197 ± 0,031	-	0,22 ± 0,03
Hf	4,3 ± 0,5	-	4 ± 0,3	6,1 ± 0,7	-	6,2 ± 0,33
Ta	1,60 ± 0,12	-	1,3 ± 0,2	2,8 ± 0,3	-	2,6 ± 0,2
W	<u>3,2 ± 0,4</u>	-	1,5 ± 0,5	440 ± 40	-	450 ± 63
Tl	0,78 ± 0,17	-	(0,008)	0,67 ± 0,16	-	-
Pb	25 ± 8	-	30 ± 3	39 ± 10	65 ± 10	53 ± 4
Bi	2,5 ± 0,8	-	-	2,2 ± 0,8	-	(0,18)
Th	17,1 ± 1,2	-	17 ± 1,8	39 ± 4	-	41 ± 3,5
U	14,9 ± 1,5	3,89 ± 0,59	5 ± 0,5	6,2 ± 0,7	6,57 ± 0,99	7,5 ± 0,8

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

Tableau 37 (suite) : Concentrations élémentaires dans divers MRC géologiques données par le certificat et mesurées, et leurs incertitudes combinées élargies ($k = 2$) en $\mu\text{g/g}$. Les concentrations dont les incertitudes combinées élargies relatives sont supérieures à 100 % ($k = 2$) sont indiquées sans incertitude et après le symbole "≈". Les concentrations suivies de « * » sont hors gamme d'étalonnage. Un « - » est présent lorsque la quantification n'a pas été réalisée. Les résultats soulignés ont un zêta-score inférieur à -2 ou supérieur à +2, et en gras lorsque le zêta-score est inférieur à -3 ou supérieur à +3.

Élément	NCS DC73301			SY-3		
	LA-ICP-SFMS	ICP-AES/ICP-QMS	Certified	LA-ICP-SFMS	ICP-AES/ICP-QMS	Certified
Be	12,6 ± 0,9*	-	12,4 ± 1	23 ± 3*	19,31 ± 2,9	20 ± 5
Na	-	18950 ± 2850	23220 ± 300	-	26600 ± 3990	30560 ± 1120
Mg	2600 ± 400	2010 ± 302	2533 ± 161	15600 ± 1400	14800 ± 2220	16100 ± 810
Al	81000 ± 13000	70500 ± 10600	70920 ± 370	74000 ± 12000	63100 ± 9500	62240 ± 1590
K	46000 ± 6000*	-	41590 ± 390	35000 ± 4000	-	35120 ± 1000
Ca	11400 ± 1800	9200 ± 1380	11080 ± 240	47000 ± 6000	54600 ± 8200	59000 ± 1290
Sc	7,0 ± 0,9	-	6,1 ± 0,3	7,5 ± 0,8	-	6,8 ± 2,3
Ti	1810 ± 210	1360 ± 210	1720 ± 50	880 ± 90	700 ± 110	899 ± 120
V	23 ± 3	-	24 ± 1,3	49 ± 5	-	50 ± 9
Cr	8,8 ± 1,3	-	3,6 ± 0,6	3,9 ± 0,7	-	11 ± 6
Mn	550 ± 90	<u>348,4 ± 52,3</u>	463 ± 12	2200 ± 300*	2150 ± 330	2480 ± 155
Fe	25000 ± 6000	12740 ± 1920	22900 ± 735	61000 ± 8000	41600 ± 6300	73300 ± 4150
Co	22 ± 5*	-	3,4 ± 0,5	22 ± 5*	-	8,8 ± 2,4
Ni	-	-	2,3 ± 0,3	-	-	11,0 ± 4
Cu	240 ± 30	-	3,2 ± 0,6	57 ± 7	18 ± 3	17 ± 5
Zn	164 ± 26	25,96 ± 3,9	28 ± 2	105 ± 17	226,1 ± 34	244 ± 16
Ga	18,0 ± 2,4	-	19 ± 1,3	28 ± 3	32 ± 5	27,0 ± 4
Ge	2,4 ± 0,4	-	2 ± 0,2	1,4 ± 0,3	-	1,4 ± 0,3
As	30 ± 18	-	2,1 ± 0,3	61 ± 19	74 ± 12	0,0188 ± 0,0026
Rb	489 ± 33	406 ± 61	466 ± 11	220 ± 30	16 ± 3	206 ± 21
Sr	93 ± 6	<u>74,27 ± 11,15</u>	106 ± 4	281 ± 25	<u>214,7 ± 32,3</u>	302 ± 18
Y	57 ± 5	-	62 ± 3	740 ± 70*	629 ± 95	718 ± 81
Zr	149 ± 10	147,4 ± 22,2	167 ± 6	301 ± 27	288,5 ± 43,3	320 ± 40
Nb	42 ± 4	-	40 ± 2	146 ± 13*	128 ± 20	148,0 ± 39
Mo	3,9 ± 0,6	-	3,5 ± 0,13	0,45 ± 0,12*	-	(1,0)
Cd	6,8 ± 1,1	-	0,029 ± 0,006	4,8 ± 0,8	-	0,203 ± 0,033
Sn	11,4 ± 1,3	15 ± 3	12,5 ± 1	5,5 ± 1,0	-	(6,5)
Sb	0,87 ± 0,15	-	0,21 ± 0,04	0,62 ± 0,12	-	0,310 ± 0,1
Cs	44 ± 4	19,3 ± 2,9	38,4 ± 0,8	3,3 ± 0,4	1,98 ± 0,3	2,5 ± 0,5
Ba	<u>279 ± 19</u>	257,8 ± 38,7	343 ± 20	390 ± 40	356 ± 54	450 ± 70
La	47 ± 4	47 ± 8	54 ± 3	1040 ± 140*	1140 ± 171	1340,0 ± 140
Ce	98 ± 77	104 ± 16	108 ± 5	2130 ± 190*	1776 ± 267	2230 ± 200
Pr	13,5 ± 1,0	-	12,7 ± 0,5	278 ± 25*	174 ± 27	223,0 ± 20
Nd	40 ± 4	20 ± 3	47 ± 3	770 ± 100*	521 ± 79	670,0 ± 120
Sm	8,2 ± 0,8	-	9,7 ± 0,5	116 ± 13*	108 ± 17	109,0 ± 20
Eu	0,75 ± 0,07	-	0,85 ± 0,05	17,9 ± 2,3*	-	17 ± 2
Gd	8,1 ± 0,6	-	9,3 ± 0,5	114 ± 11*	93,5 ± 14,1	105,0 ± 18
Tb	1,43 ± 0,11	-	1,65 ± 0,06	18,5 ± 1,7*	-	18,0 ± 3
Dy	8,2 ± 0,7	-	10,2 ± 0,3	122 ± 12*	107,8 ± 16,2	118 ± 28
Ho	1,75 ± 0,12	-	2,05 ± 0,11	28 ± 3*	20 ± 3	29,5 ± 0,9
Er	<u>5,2 ± 0,4</u>	-	6,5 ± 0,2	80 ± 7*	76 ± 12	68 ± 22
Tm	0,91 ± 0,07	-	1,06 ± 0,06	11 ± 1*	-	11,6 ± 1,1
Yb	6,3 ± 0,5	-	7,4 ± 0,3	62 ± 6*	59,5 ± 9	-
Lu	0,97 ± 0,08	1,042 ± 0,157	1,15 ± 0,06	7,6 ± 0,7*	8,31 ± 1,25	7,9 ± 2,1
Hf	5,6 ± 0,5	-	6,3 ± 0,5	9,4 ± 0,9	-	9,7 ± 1,3
Ta	7,9 ± 0,5	-	7,2 ± 0,5	19,3 ± 1,7	24 ± 4	30 ± 3
W	9,8 ± 0,7	-	8,4 ± 0,3	2,7 ± 0,5	-	1,1 ± 0,12
Tl	1,6 ± 0,3	-	1,93 ± 0,25	0,9 ± 0,2	-	1,5 ± 0,6
Pb	44 ± 11	-	31 ± 2	162 ± 25	120 ± 20	133,0 ± 20
Bi	4,3 ± 1,0	-	0,53 ± 0,04	3,3 ± 0,8	-	0,8 ± 0,8
Th	50,8 ± 3,1	-	54 ± 2	950 ± 80*	-	1003,0 ± 83
U	16,4 ± 1,2	14,8 ± 2,3	18,8 ± 0,9	560 ± 70*	513 ± 77	650 ± 55

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

Tableau 37 (suite) : Concentrations élémentaires dans divers MRC géologiques données par le certificat et mesurées, et leurs incertitudes combinées élargies ($k = 2$) en $\mu\text{g/g}$. Les concentrations dont les incertitudes combinées élargies relatives sont supérieures à 100 % ($k = 2$) sont indiquées sans incertitude et après le symbole "≈". Les concentrations suivies de « * » sont hors gamme d'étalonnage. Un « - » est présent lorsque la quantification n'a pas été réalisée. Les résultats soulignés ont un zêta-score inférieur à -2 ou supérieur à +2, et en gras lorsque le zêta-score est inférieur à -3 ou supérieur à +3.

Élément	ZW-C		
	LA-ICP-SFMS	ICP-AES/ICP-QMS	Certified
Be	39 ± 4*	32,35 ± 4,86	35 ± 1,6
Na	-	1935 ± 291	2450 ± 150
Mg	960 ± 130	807 ± 122	965 ± 60
Al	103000 ± 16000	101700 ± 15300	97650 ± 740
K	<u>65000 ± 11000*</u>	-	41930 ± 430
Ca	3300 ± 1100	2250 ± 340	2644 ± 71
Sc	58 ± 8*	38,16 ± 5,73	42 ± 2,4
Ti	360 ± 70	-	300 ± 24
V	4,8 ± 1,5	-	6 ± 1,5
Cr	62 ± 9	58,5 ± 8,8	56 ± 3,4
Mn	7300 ± 2200*	6590 ± 990	7510 ± 150
Fe	96000 ± 15000	<u>60200 ± 9100</u>	123000 ± 2400
Co	< 0,007	-	2 ± 0,5
Ni	-	17 ± 3	11 ± 4
Cu	38 ± 6	43 ± 7	39 ± 2,8
Zn	910 ± 150	959 ± 144	1050 ± 40
Ga	91 ± 17*	78 ± 12	99 ± 4
Ge	4,6 ± 0,9	-	-
As	45 ± 18	36 ± 6	31 ± 4
Rb	7500 ± 700*	<u>5780 ± 870</u>	8500 ± 180
Sr	<u>6,5 ± 0,8</u>	-	17 ± 1,8
Y	30 ± 3	28,5 ± 4,3	33 ± 2,4
Zr	70 ± 6	82,07 ± 12,32	82 ± 7
Nb	226 ± 18*	<u>52 ± 8</u>	198 ± 13
Mo	4,0 ± 0,7	-	4,3 ± 0,55
Cd	0,74 ± 0,16	0,45 ± 0,068	1,5 ± 1
Sn	1190 ± 100	<u>888 ± 134</u>	1300 ± 120
Sb	4,0 ± 0,4	-	4,2 ± 0,9
Cs	274 ± 24*	<u>148 ± 23</u>	260 ± 14
Ba	50 ± 6	48,73 ± 7,31	52 ± 7
La	30 ± 4	27 ± 5	30 ± 1,9
Ce	94 ± 8	95 ± 15	97 ± 3
Pr	10,9 ± 0,9	-	9,5 ± 0,7
Nd	25 ± 3	-	25 ± 1,6
Sm	6,4 ± 0,7	-	6,6 ± 0,2
Eu	0,0248 ± 0,0162*	-	0,04 ± 0,02
Gd	5,0 ± 0,5	-	4,7 ± 0,47
Tb	1,32 ± 0,12	-	1,2 ± 0,12
Dy	8,7 ± 0,8	-	9,2 ± 0,8
Ho	1,82 ± 0,15	-	2 ± 0,3
Er	6,7 ± 0,6	-	6,7 ± 0,8
Tm	1,54 ± 0,13	-	1,6 ± 0,14
Yb	13,5 ± 1,1	13,05 ± 1,96	14 ± 1
Lu	2,05 ± 0,17	2,04 ± 0,31	2,2 ± 0,15
Hf	10,7 ± 0,9	-	9,7 ± 0,9
Ta	<u>107 ± 8*</u>	-	82 ± 3
W	305 ± 24	270 ± 41	320 ± 21
Tl	0,48 ± 0,13	-	(34)
Pb	<u>20 ± 6</u>	<u>130 ± 20</u>	80 ± 5
Bi	16,0 ± 1,5	19 ± 3	15 ± 2,8
Th	47 ± 4	-	43 ± 4
U	15,5 ± 1,2	16,6 ± 2,5	20 ± 2,8

Dans le cas de l'analyse de perles de verre, des écarts significatifs (surestimations) sont constatés pour Co et Cu pour trois des matériaux (GA, NCS, SY-3), mais pas pour les deux autres. L'hypothèse la plus probable est celle d'une contamination aléatoire en ces deux éléments lors de la préparation des perles de verre. Dans le cas de l'analyse du Ni par LA-ICP-MS, les résultats ne sont pas donnés, car le coefficient de détermination de la droite d'étalonnage est trop faible ($R^2 \approx 0,51$). Les phénomènes physico-chimiques qui affectent l'analyse de ces trois éléments ont déjà été détaillés dans un chapitre précédent du manuscrit (chapitre 4). Des écarts significatifs sont également constatés pour le Bi pour trois des quatre matériaux pour lesquels les concentrations en Bi sont certifiées (GS-N, NCS, SY-3 et ZW-C) dans le cas de l'analyse par LA-ICP-MS. Or, nous avons déjà observé (voir chapitre 2) que la méthode de préparation n'était pas reproductible pour cet élément.

D'autres écarts aux valeurs certifiées sont observés pour certains éléments, mais seulement pour un ou deux matériaux de référence dans le cas des mesures par LA-ICP-MS à partir des perles de verres. Ainsi, des surestimations des teneurs sont observées pour l'U (GA), le Cr (NCS DC73301), le Cd (NCS DC73301, SY-3), le Zn (NCS, SY-3), le W (SY-3) et l'As (SY-3), tandis que des sous-estimations sont observées pour le Ta (SY-3), le Sr (ZW-C) et le Pb (ZW-C).

Lorsque les échantillons sont préparés par une dissolution des mélanges fondus, les concentrations en Fe sont largement sous-estimées (entre -51 et -40 %) pour les cinq MRC. Ce biais pourrait s'expliquer par une contamination de la solution mère des étalons. De plus, le fer est un élément omniprésent dans l'environnement des laboratoires. La solution étalon mère étant peu concentrée en Fe (10 ppm), une contamination peut être suspectée. Plusieurs erreurs significatives (sous-estimations) sont également observées pour le Cs pour quatre des cinq CRM (GA, GS-N, NCS DC73301, ZN-C), pour le Sr (sous-estimations) pour quatre des cinq CRM (GA, GS-N, NCS DC73301, SY-3), et pour le Mn (sous-estimations) pour trois des cinq CRM (GA, GS-N, NCS DC73301).

À l'instar de la méthode d'analyse par LA-ICP-MS, d'autres écarts aux valeurs certifiées sont observés pour certains éléments, mais seulement pour un deux matériaux de référence dans le cas des mesures par ICP-MS et ICP-AES. Plus précisément, des surestimations des teneurs sont observées pour le Na (GA), le Sn (GS-N), l'As (SY-3) et le Pb (ZW-C), tandis que des sous-estimations sont notées pour le Cs (SY-3), le Rb (SY-3, ZW-C), le Sn (ZW-C) et le Nd (GS-N, NCS DC73301).

Zn, Cd, Rb, As et Cs sont des éléments volatils. Les difficultés d'analyse d'éléments volatils sont prévisibles au vu des hautes températures de fusion (≥ 1000 °C). On note tout de même que les concentrations des alcalins volatils (Rb et Cs), présents à l'état de traces, mesurées par LA-ICP-SFMS sont justes, alors que ce n'est pas systématiquement le cas lorsque les mesures sont réalisées par ICP-MS après mise en solution. À l'inverse, le Zn et le Cd sont correctement quantifiés par ICP-MS après dissolution. Dans le cas de l'analyse des perles de verre par LA-ICP-MS, des écarts significatifs sont constatés pour deux des cinq MRC (NCS DC73301, SY-3). Les mélanges de fondants utilisés n'étant pas les mêmes pour les deux méthodes, des différences de solubilisation de ces éléments volatils pourraient expliquer ces différences entre ces familles d'éléments. Une volatilisation préférentielle de certains éléments au cours du perlage pourrait donc expliquer certains des écarts mesurés. Une autre hypothèse pour les alcalins serait leur complexation avec les ions borates, en substitution des ions Li^+ . La teneur en ions borates dans les préparations, lors de la fusion, est plus importante dans le cas des perles de verre. La proportion d'échantillon est également plus faible, et donc la concentration des alcalins, dans le mélange fondu pour les perles de verre. Ainsi, la plus

forte proportion d'ions borates par rapport aux alcalins dans le cas des perles de verre faciliterait la complexation de ces éléments et réduirait la perte causée par leur volatilisation. La nature des échantillons serait également un facteur à prendre en compte étant donné que les écarts ne sont pas systématiquement observés pour les différents MRC.

5) Conclusions

Dans cette étude, deux méthodes d'analyse multi-élémentaires de solides silicatés ont été comparées : la dissolution par fusion alcaline pour l'analyse par ICP-AES et ICP-QMS et la préparation de perles de verre par fusion alcaline pour l'analyse par LA-ICP-SFMS. Les deux méthodes permettent d'obtenir des résultats en majorité en accord avec les valeurs certifiées (77 et 86 % de zêta-scores compris entre -2 et +2 respectivement). Les limites de détection obtenues par couplage LA-ICP-SFMS sont plus faibles par rapport à celles obtenues par ICP-AES. Cependant, elles sont plus élevées pour trois des cinq éléments analysés en commun que celles obtenues par ICP-QMS (médianes de 2,5 et 0,58 ppb respectivement). Par ailleurs, les concentrations mesurées par l'analyse par voie liquide sont globalement systématiquement sous-estimées. La cause de cette tendance pourrait provenir d'une dissolution incomplète des échantillons, des pertes par volatilisation pour certains éléments, par subsistance de matière dans les creusets, ou encore des effets de matrices entre les étalons et les échantillons. Ces écarts restent cependant inférieurs aux incertitudes élargies. Des zêta-scores médians obtenus avec le couplage LA-ICP-SFMS sont plus faibles que ceux obtenus avec la méthode par dissolution de l'échantillon puis mesure par ICP-MS ou ICP-AES. Les incertitudes calculées dans le cas des analyses par formation de perles de verre et mesure par LA-ICP-MS sont en moyenne un peu plus faibles (les premiers, deuxièmes et troisièmes quartiles sont respectivement de 9,1 ; 12,0 et 16,5 %) que celles obtenues par dissolution du mélange fondu puis mesure par ICP-MS ou ICP-AES. Il convient de préciser que les incertitudes ont été effectuées par deux laboratoires différents selon des approches différentes.

Des écarts systématiques pour un petit nombre d'éléments sont observés pour chaque méthode : Co, Cu et Bi dans le cas des analyses par LA-ICP-MS et Fe, Mn, Cs et Sr dans le cas des analyses par ICP-MS ou ICP-AES. Des écarts significatifs, qui n'affectent qu'un ou deux MRC, sont également observés pour chaque méthode. Il s'agit notamment du Zn et du Cd dans le cas de l'analyse des perles de verre par LA-ICP-SFMS et du Rb, du Sn et du Nd dans le cas de l'analyse suite à la mise en solution du mélange fondu suivi d'une mesure par ICP-MS. Ainsi, mis à part dans le cas de l'As pour le MRC SY-3, les éléments pour lesquels des écarts occasionnels ou systématiques sont constatés diffèrent d'une méthode à l'autre.

Une perspective de ce travail serait de poursuivre la comparaison avec des matériaux de matrices différentes (concentrés miniers d'uranium, métaux, etc.). Il serait également envisageable de comparer les résultats présentés avec la méthode de dissolution des échantillons par attaques acides au lieu de la fusion alcaline.

6) Remerciements

Ce travail a été réalisé avec le soutien financier d'une thèse de doctorat d'Orano Mining et du CEA/DAM/DIF. Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude à Mike Maury, Magali Celier et Nicolas Durupt (Orano Mining, CIME) pour le protocole de fusion alcaline, la formation sur le Katanax X-Fluxer X-600 et de leur accueil lors de la préparation des perles de verre.

7) Matériel supplémentaire

Tableau 38 : Limites de détection instrumentales et de la méthode pour l'analyse de perles de verre par LA-ICP-SFMS (en µg/g).

Élément	LOD instrumentale	LOD de la méthode
Be	$5,4 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$
Mg	$1,7 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^1$
Al	$1,0 \times 10^0$	$3,0 \times 10^2$
K	$9,4 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^2$
Ca	$1,5 \times 10^0$	$2,8 \times 10^1$
Sc	$6,4 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-2}$
Ti	$6,9 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^0$
V	$9,6 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-1}$
Cr	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-1}$
Mn	$1,4 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-1}$
Fe	$7,5 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^2$
Co	$5,7 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-2}$
Ni	$2,2 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-2}$
Cu	$4,2 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-1}$
Zn	$5,8 \times 10^{-2}$	$9,0 \times 10^0$
Ga	$7,5 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-1}$
Ge	$5,3 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-2}$
As	$8,6 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-1}$
Rb	$1,4 \times 10^{-2}$	$8,9 \times 10^{-1}$
Sr	$6,1 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-1}$
Y	$1,2 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-1}$
Zr	$1,7 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-1}$
Nb	$3,9 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-1}$
Mo	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-1}$
Cd	$8,4 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-1}$
Sn	$3,0 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-1}$
Sb	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-2}$
Cs	$2,5 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-2}$
Ba	$2,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^0$
La	$6,2 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-2}$
Ce	$5,5 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-1}$
Pr	$5,8 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-2}$
Nd	$3,1 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-1}$
Sm	$2,4 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-2}$
Eu	$6,3 \times 10^{-5} *$	$9,1 \times 10^{-3}$
Gd	$8,7 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-2}$
Tb	$3,6 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-2}$
Dy	$4,6 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-2}$
Ho	$1,8 \times 10^{-5}$	$7,1 \times 10^{-3}$
Er	$3,2 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-2}$
Tm	$4,4 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-2}$
Yb	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-2}$
Lu	$3,3 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-2}$
Hf	$3,2 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-2}$
Ta	$1,2 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-2}$
W	$6,7 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-1}$
Tl	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-1}$
Pb	$3,2 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^0$
Bi	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-1}$
Th	$1,2 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-2}$
U	$9,0 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-2}$

* : valeur estimée approximativement (à cause d'un bruit de fond égal à zéro sur les différentes mesures).

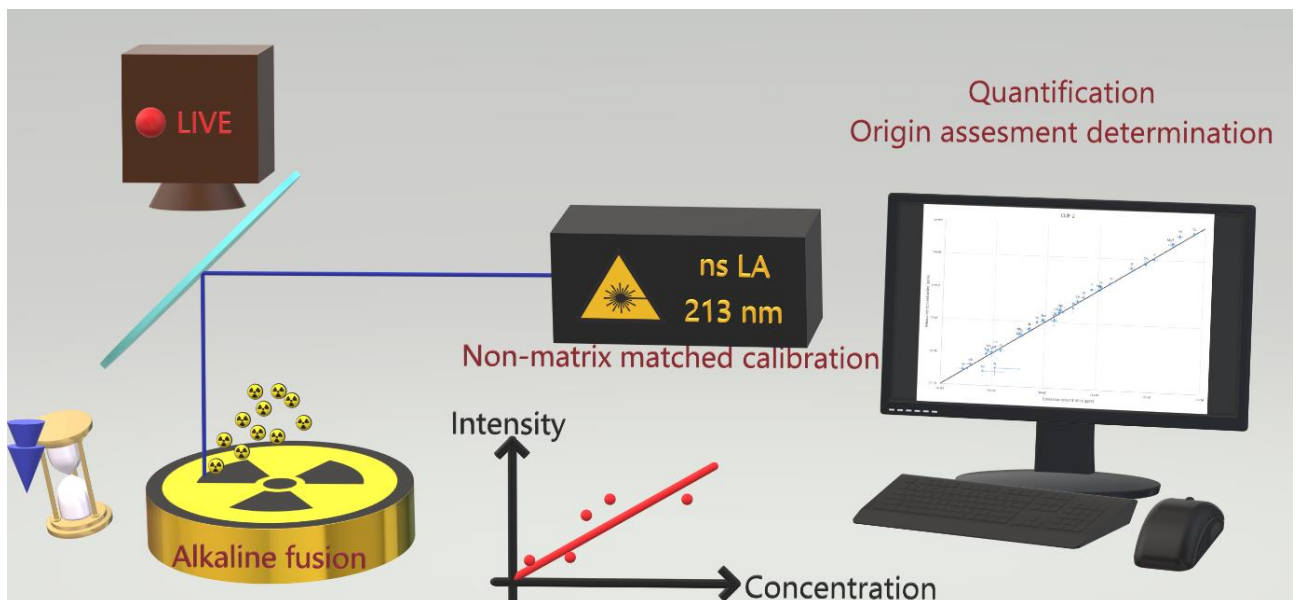
8) Bibliographie

- [1] S. M. Eggins *et al.*, « A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation », *Chemical Geology*, vol. 134, n° 4, p. 311-326, janv. 1997, doi: 10.1016/S0009-2541(96)00100-3.
- [2] A. Makishima et E. Nakamura, « Determination of Major/ Minor and Trace Elements in Silicate Samples by ICP-QMS and ICP-SFMS Applying Isotope Dilution-Internal Standardisation (ID-IS) and Multi-Stage Internal Standardisation », *Geostand Geoanalyt Res*, vol. 30, n° 3, p. 245-271, nov. 2006, doi: 10.1111/j.1751-908X.2006.tb01066.x.
- [3] M. S. Navarro, S. Andrade, H. Ulbrich, C. B. Gomes, et V. A. V. Girardi, « The Direct Determination of Rare Earth Elements in Basaltic and Related Rocks using ICP-MS: Testing the Efficiency of Microwave Oven Sample Decomposition Procedures », *Geostand Geoanalyt Res*, vol. 32, n° 2, p. 167-180, juin 2008, doi: 10.1111/j.1751-908X.2008.00840.x.
- [4] W. Pretorius, D. Weis, G. Williams, D. Hanano, B. Kieffer, et J. Scoates, « Complete Trace Elemental Characterisation of Granitoid (USGS G-2, GSP-2) Reference Materials by High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostand Geoanalyt Res*, vol. 30, n° 1, p. 39-54, mars 2006, doi: 10.1111/j.1751-908X.2006.tb00910.x.
- [5] S. Weyer, C. Münker, M. Rehkämper, et K. Mezger, « Determination of ultra-low Nb, Ta, Zr and Hf concentrations and the chondritic Zr/Hf and Nb/Ta ratios by isotope dilution analyses with multiple collector ICP-MS », *Chemical Geology*, vol. 187, n° 3-4, p. 295-313, août 2002, doi: 10.1016/S0009-2541(02)00129-8.
- [6] I. González-Álvarez et R. Kerrich, « Trace element mobility in dolomitic argillites of the Mesoproterozoic Belt-Purcell Supergroup, Western North America », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 75, n° 7, p. 1733-1756, avr. 2011, doi: 10.1016/j.gca.2011.01.006.
- [7] K. Govindaraju et G. Mevelle, « Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of rare earth elements. Plenary lecture », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 2, n° 6, p. 615, 1987, doi: 10.1039/ja9870200615.
- [8] T. Meisel, N. Schöner, V. Paliulionyte, et E. Kahr, « Determination of Rare Earth Elements, Y, Th, Zr, Hf, Nb and Ta in Geological Reference Materials G-2, G-3, SCo-1 and WGB-1 by Sodium Peroxide Sintering and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 26, n° 1, p. 53-61, mars 2002, doi: 10.1111/j.1751-908X.2002.tb00623.x.
- [9] S. V. Panteeva, D. P. Gladkochoub, T. V. Donskaya, V. V. Markova, et G. P. Sandimirova, « Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, n° 2, p. 341-350, févr. 2003, doi: 10.1016/S0584-8547(02)00151-9.
- [10] E. V. Smirnova, I. N. Fedorova, G. P. Sandimirova, L. L. Petrov, et V. I. Lozhkin, « Peculiarities in the Behavior of Rare-Earth Elements in Their Determination in Black Shales by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 58, n° 6, p. 533-541, 2003, doi: 10.1023/A:1024108017633.
- [11] R. Tanaka, A. Makishima, H. Kitagawa, et E. Nakamura, « Suppression of Zr, Nb, Hf and Ta coprecipitation in fluoride compounds for determination in Ca-rich materials », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 18, n° 12, p. 1458, 2003, doi: 10.1039/b309948b.

- [12] T. Yokoyama, A. Makishima, et E. Nakamura, « Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion », *Chemical Geology*, vol. 157, n° 3-4, p. 175-187, mai 1999, doi: 10.1016/S0009-2541(98)00206-X.
- [13] M. Petrelli, D. Perugini, G. Poli, et A. Peccerillo, « Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS », *Microchim Acta*, vol. 158, n° 3-4, Art. n° 3-4, mai 2007, doi: 10.1007/s00604-006-0731-6.
- [14] S. M. Eggins, « Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 27, n° 2, p. 147-162, juill. 2003, doi: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00642.x.
- [15] C. O'Connor, M. R. Landon, et B. L. Sharp, « Absorption coefficient modified pressed powders for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 3, Art. n° 3, 2007, doi: 10.1039/B612512C.
- [16] S. V. Jovanovic, T. Kell, J. El-Haddad, C. Cochran, C. Drummond, et A. El-Jaby, « Trace analysis of uranium ore concentrates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for nuclear forensics », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 323, n° 2, Art. n° 2, févr. 2020, doi: 10.1007/s10967-019-06991-y.
- [17] K. Ito *et al.*, « LA-ICP-MS analysis of pressed powder pellets to luminescence geochronology », *Chemical Geology*, vol. 262, n° 3-4, Art. n° 3-4, mai 2009, doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.01.003.
- [18] G. Bauer et A. Limbeck, « Quantitative analysis of trace elements in environmental powders with laser ablation inductively coupled mass spectrometry using non-sample-corresponding reference materials for signal evaluation », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 113, p. 63-69, nov. 2015, doi: 10.1016/j.sab.2015.09.007.
- [19] A. L. Gray, « Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry », *Analyst*, vol. 110, n° 5, Art. n° 5, 1985, doi: 10.1039/an9851000551.
- [20] G. Steinhöfel, J. Breuer, F. von Blanckenburg, I. Horn, D. Kaczorek, et M. Sommer, « Micrometer silicon isotope diagnostics of soils by UV femtosecond laser ablation », *Chemical Geology*, p. 280-289, mai 2011, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.05.013.
- [21] I. Hubová, M. Holá, J. Pinkas, et V. Kanický, « Examination of sol-gel technique applicability for preparation of pellets for soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 10, Art. n° 10, 2007, doi: 10.1039/b701555k.
- [22] A. J. Fitzpatrick, T. Kurtis Kyser, D. Chipley, et D. Beauchemin, « Fabrication of solid calibration standards by a sol-gel process and use in laser ablation ICPMS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 23, n° 2, Art. n° 2, 2008, doi: 10.1039/B712366C.
- [23] W. C. Davis, S. J. Christopher, et G. C. Turk, « Simultaneous Mass Bias and Fractionation Corrections Utilizing Isotopic Solid Standards and Laser Ablation ICPMS », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 19, Art. n° 19, oct. 2005, doi: 10.1021/ac050872p.
- [24] W. Klemm et G. Bombach, « A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 370, n° 5, Art. n° 5, juill. 2001, doi: 10.1007/s002160100848.
- [25] S. C. Jantzi et J. R. Almirall, « Elemental Analysis of Soils Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Multivariate Discrimination: Tape Mounting as an Alternative to Pellets for Small Forensic Transfer Specimens », *Appl Spectrosc*, vol. 68, n° 9, Art. n° 9, sept. 2014, doi: 10.1366/13-07351.

- [26] L. P. Bédard, D. R. Baker, et N. Machado, « A new technique for the synthesis of geochemical reference samples for laser ablation-ICP-MS analysis of zircons », *Chemical Geology*, vol. 138, n° 1-2, Art. n° 1-2, mai 1997, doi: 10.1016/S0009-2541(96)00169-6.
- [27] M. Pakieła, M. Wojciechowski, B. Wagner, et E. Bulska, « A novel procedure of powdered samples immobilization and multi-point calibration of LA ICP MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, n° 7, Art. n° 7, 2011, doi: 10.1039/c0ja00201a.
- [28] D. Garbe-Schönberg et S. Müller, « Nano-particulate pressed powder tablets for LA-ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 29, n° 6, p. 990-1000, 2014, doi: 10.1039/C4JA00007B.
- [29] K. P. Jochum *et al.*, « Nano-Powdered Calcium Carbonate Reference Materials: Significant Progress for Microanalysis? », *Geostand Geoanal Res*, vol. 43, n° 4, p. 595-609, déc. 2019, doi: 10.1111/ggr.12292.
- [30] W. Zhang *et al.*, « Quantitative analysis of major and trace elements in NH₄HF₂-modified silicate rock powders by laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry », *Analytica Chimica Acta*, vol. 983, p. 149-159, août 2017, doi: 10.1016/j.aca.2017.06.039.
- [31] S. Wu, V. Karius, B. C. Schmidt, K. Simon, et G. Wörner, « Comparison of Ultrafine Powder Pellet and Flux-free Fusion Glass for Bulk Analysis of Granitoids by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostand Geoanal Res*, vol. 42, n° 4, Art. n° 4, déc. 2018, doi: 10.1111/ggr.12230.

Chapitre 4 : Analyse de concentrés miniers d'uranium mis en forme par fusion alcaline par LA-ICP-MS avec des étalons de matrice différente de celle des échantillons (*non-matrix matching calibration*)



I) Section introductive

1) Introduction, contexte et objectifs

Dans le cadre des programmes de lutte contre la prolifération nucléaire et de criminalistique nucléaire du CEA/DAM, le dosage d'impuretés élémentaires, jusqu'à l'échelle des traces, dans des matériaux uranifères est une source d'informations très importante pour vérifier ou déterminer l'origine du matériau, les traitements subis et l'usage possible (par exemple par l'ajout d'éléments d'alliage) du matériau. Le dosage des impuretés élémentaires est particulièrement utile dans le cas des concentrés miniers d'uranium (UOC acronyme de *Uranium Ore Concentrates*), qui est le matériau d'entrée de l'industrie nucléaire. En effet, les teneurs en certains éléments chimiques nous renseignent sur les méthodes de purification mises en œuvre sur le site minier et sur l'origine géologique du matériau uranifère (géolocalisation). Toutefois, la préparation et l'analyse de matière peuvent engendrer des disséminations de particules radioactives et, par conséquent, des contaminations des locaux et des personnes par inhalation de ces particules. Les échantillons ont été préparés par fusion alcaline, car cette méthode permet de transformer la poudre d'uranium en solide non-friable a été favorisée. En effet, il a été montré dans le chapitre 3 que les mesures réalisées suite à la préparation de l'échantillon par fusion alcaline permettent l'obtention de résultats justes avec des incertitudes-types composées relativement faibles (entre 10 et 30 % à $k = 2$). De plus, les perles de verre sont des matériaux moins friables et moins concentrés en analytes que les pastilles, réduisant *de facto* les risques radiologiques une fois les matériaux mis en forme. Contrairement à la mise en solution de l'échantillon, le matériau sous forme de verre ne se dégrade pas de manière significative au cours du temps. Ceci évite toute manipulation supplémentaire de matière nucléaire si une seconde analyse est demandée. Enfin, la préparation de l'échantillon par fusion alcaline nécessite peu de temps (moins de deux heures), soit un délai de mise en œuvre compatible avec des demandes d'analyse urgentes.

Le fractionnement élémentaire, particulièrement important pour le couplage LA-ICP-MS, est dépendant de la matrice des échantillons et peut engendrer des biais de mesure. Afin de réduire l'effet de ce phénomène, il est indispensable de disposer d'étalons de matrices identiques, ou à défaut proches, de celle des échantillons. On parle de *matrix-matching calibration*. Cela permet d'éviter des biais de mesure dus à des fractionnements élémentaires différents entre les échantillons et les étalons. Malheureusement, dans le cas des UOC, il existe peu de matériaux de référence certifiés. De plus, le nombre d'éléments certifiés, pour chaque étalon, est généralement limité (12 éléments pour le matériau "Agaric" par exemple). En revanche, il existe de nombreux matériaux de référence de matrice minérale certifiés en concentrations élémentaires pour la majorité des éléments chimiques. Par ailleurs, la préparation par fusion alcaline atténue fortement les effets de matrice puisque le matériau initial est « dilué » dans les fondants ($\approx 8,6\%$ de matériau). La matrice principale des échantillons préparés par fusion alcaline est donc celle des fondants utilisés (verre boraté). Ainsi, lorsqu'échantillons et étalons sont préparés par un protocole identique de fusion alcaline, il est envisageable d'utiliser des étalons de matrices différentes des échantillons pour réaliser l'étalonnage. Les concentrations en impuretés dans des UOC certifiés préparés par fusion alcaline ont été déterminées grâce à un étalonnage réalisé à la fois avec des MRC de matrices UOC et avec des MRC géologiques. Les matériaux à analyser et les étalons, quelles que soient leurs matrices, ont été préparés selon un protocole identique. Les résultats obtenus ont été évalués selon plusieurs critères statistiques.

L'objectif de cette étude est donc de déterminer si les concentrations mesurées avec un étalonnage en *non-matrix matching* sont en bon accord avec celles données dans les certificats ou avec les valeurs de consensus. Pour cela, une première évaluation des résultats a été réalisée via le calcul des zêta-scores. Une seconde approche plus spécifique a également été utilisée, appelée *Graded Decision Framework*. Cette méthode est recommandée par l'ITGW-NF (« *International Technical Working Group on Nuclear Forensics* »). Elle est couramment utilisée pour les exercices de criminalistique nucléaire appelés CMX (*Collaborative Material Exercises*) auxquels participe le CEA/DAM. Cette méthode permet d'évaluer la probabilité que deux échantillons soient identiques à partir d'un ensemble de résultats d'analyse. Cette méthode a été utilisée pour déterminer, sur la base de nos résultats d'analyse, si les matériaux analysés, considérés comme des matériaux inconnus, correspondent aux matériaux de référence.

Enfin, une application à la géolocalisation pour le matériau de référence certifié CUP-2. La géolocalisation permet de déterminer le type géologique de gisement d'uranium duquel provient le matériau analysé. Ce type d'information est intéressant pour le programme de criminalistique nucléaire du CEA. Pour cela, un profil des concentrations en lanthanides (ou élément terres rares) est tracé après normalisation aux valeurs de référence issues de chondrites. L'allure du profil est caractéristique du type de gisement d'uranium. Les résultats des analyses par LA-ICP-MS sont comparés à ceux obtenus par dissolution de l'échantillon par attaques acides.

Ce travail pouvant faire l'objet d'une publication scientifique, ce chapitre est rédigé sous forme d'un article intitulé « *A simple and fast method for measurement of elemental impurities in powdered U-ore concentrates by ns-UV LA-SF-ICP-MS* ». Cet article est reproduit dans la section suivante avec les « *Supplementary Materials* ».

2) Synthèse des résultats présentés dans la publication

Les zêta-scores obtenus permettent de montrer que les concentrations mesurées, avec l'In comme étalon interne, sont en bon accord avec les concentrations certifiées (zêta-scores compris entre -2 et +2). Les incertitudes sont comparables à celles présentées dans d'autres travaux (entre 10 et 30 % à $k = 2$) [1], [2]. Les limites de détection (LOD) sont inférieures à la ppm ($\mu\text{g/g}$) pour 40 des 47 éléments analysés. Elles sont globalement inférieures à celles obtenues par pastillage avec un liant organique [2]. C'est également le cas pour les éléments majeurs en comparaison avec la méthode par dissolution de l'échantillon ; mais dans le cas des éléments terres rares, la fusion alcaline présente des LOD 10 à 20 fois supérieures à cette même méthode [3]. Ce dernier point peut se révéler critique lorsque la teneur en ces éléments est faible (de l'ordre du ppb) dans les UOC.

Toutefois, des biais ont été détectés pour certains éléments. C'est le cas de certains métaux de transition des groupes VIII et I B du tableau périodique des éléments : Fe, Co, Ni et Cu. Les zêta-scores obtenus pour ces éléments sont, pour la majorité des UOC analysés, supérieurs à 3. De plus, la normalisation par le Rh, contrairement à celle avec In, ne permet pas d'obtenir des résultats justes (zêta-scores inférieurs à -3 ou supérieurs à 3). De plus, des biais systématiques, pour tous les éléments, sont constatés dès lors que le Rh est utilisé en tant qu'étalon interne. Les signaux normalisés avec le Rh comme étalon interne sont sous-estimés par rapport à ceux normalisés par rapport à l'In. Il existe donc un écart significatif entre la concentration de Rh théorique et celle présente dans les perles. Diverses hypothèses sont avancées pour

expliquer les biais sur ces éléments : (1) la formation de solutions solides avec l'Au et le Pt des creusets lors de la fusion, qui engendre une perte en Fe, Ni, Co, Cu et Rh dans la perle, (2) le dépôt de ces éléments à la surface du moule lors de l'étape de refroidissement par réaction avec les ions O^{2-} présents à la surface des creusets (phénomène plus spécifique aux métaux de transition qui forme des monoxydes) [4], (3) des contaminations par l'ambient (à l'exception de Rh et du Co) et (4) des interférences spectrales.

L'application de la méthodologie « *Graded Decision Framework* » montre que les matériaux analysés correspondent bien à ceux décrits par les certificats.

Enfin, le profil des concentrations en lanthanides (ou éléments terres rares) obtenu pour le matériau de référence CUP-2 est similaire à celui d'un gisement d'uranium de type « conglomérat de galets de quartz » (anomalie négative en europium et profil décroissant pour les terres rares lourdes). La conclusion obtenue est en accord avec la bibliographie. En effet, un profil identique pour CUP-2, est donné dans la bibliographie [5]. L'analyse correspondante [5] a été réalisée par ICP-MS après dissolution du MRC par attaques acides pendant plus de 72 heures. Dans notre étude, la préparation des perles de verre a été effectuée en moins de deux heures. Dans des conditions idéales (personnel disponible et instruments opérationnels), les résultats peuvent être obtenus en moins de 24 heures. Ce délai très court est intéressant en cas de demande d'analyses urgentes.

3) Conclusions et perspectives

La méthode de préparation par fusion alcaline des poudres de concentrés miniers d'uranium réduit les risques de dispersion de matière nucléaire, les risques d'exposition des travailleurs, et la quantité de déchets produits. Le manque de matériau de référence de matrice UOC est compensé par la possibilité d'utiliser d'autres matériaux géologiques pour réaliser l'étalonnage. Les concentrations en impuretés élémentaires mesurées par le couplage LA-ICP-MS sont exactes pour la majorité des éléments étudiés. Les limites de détection obtenues sont inférieures au $\mu\text{g/g}$ pour la majorité des éléments. De plus, les incertitudes calculées sont comparables à celles données dans la littérature pour le même type de matériau analysé par LA-ICP-MS.

A partir des concentrations en impuretés mesurées pour l'échantillon CUP-2, un profil de concentration en lanthanides conforme aux attentes a été obtenu. Cela n'a pas pu être appliqué à l'échantillon IAEA 8745 (provenant de la mine Ranger en Australie) car les faibles concentrations en terres rares légères (La, Ce, Pr et Nd) sont en deçà de la gamme d'étalonnage utilisée. Afin de tracer le profil des concentrations en lanthanides de ce concentré minier, il est donc indispensable de réaliser un étalonnage plus adapté. Etant donné les performances obtenues avec un étalonnage par *non-matrix matching*, une solution serait de préparer des étalons à façon au laboratoire en fonction des besoins. Cela permettrait également de mieux ajuster la gamme d'étalonnage avec une répartition homogène des concentrations des étalons dans la gamme d'étalonnage. Dans le cadre de la géolocalisation, cela permettrait donc d'augmenter le nombre d'échantillons analysables au vu des faibles teneurs en éléments terres rares dans certains UOC. La préparation d'étalons « de travail » sera développée dans le chapitre 6.

Une perspective à ce travail serait d'analyser tous les minerais et concentrés miniers d'uranium disponibles au CEA/DAM afin de réaliser une base de données, en particulier pour le profil des concentrations en lanthanides. Il serait également envisageable de diminuer les limites de détection de la méthode en

concentrant davantage les échantillons dans les perles. Toutefois, un excès d'échantillon par rapport au fondant peut produire une perle inhomogène. Certains auteurs procèdent même sans fondants, mais avec des températures de chauffage plus importantes [6], [7]. Il serait également intéressant de comparer les performances de la méthode développée avec les méthodes classiques (dissolution, dilution et mesures par ICP-MS) pratiquées par le CEA/DAM et par Orano Mines pour les mêmes échantillons. Une telle comparaison sera effectuée dans le chapitre 5 pour des matériaux géologiques. Enfin, la méthode développée pourrait être appliquée lors du prochain exercice CMX, prévu en 2023, et à d'éventuelles demandes spécifiques de l'AIEA, d'Orano ou du Ministère des Armées.

4) Bibliographie

- [1] T. L. Spano, A. Simonetti, E. Balboni, C. Dorais, et P. C. Burns, « Trace element and U isotope analysis of uraninite and ore concentrate: Applications for nuclear forensic investigations », *Applied Geochemistry*, vol. 84, p. 277-285, sept. 2017, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.07.003.
- [2] S. V. Jovanovic, T. Kell, J. El-Haddad, C. Cochrane, C. Drummond, et A. El-Jaby, « Trace analysis of uranium ore concentrates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for nuclear forensics », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 323, n° 2, Art. n° 2, févr. 2020, doi: 10.1007/s10967-019-06991-y.
- [3] S. Bürger *et al.*, « Quantifying multiple trace elements in uranium ore concentrates: an interlaboratory comparison », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 301, n° 3, Art. n° 3, sept. 2014, doi: 10.1007/s10967-014-3224-9.
- [4] F. Claisse et J. S. Blanchette, *Physics and chemistry of borate fusion: theory and application*, Third edition. Quebec: Katanax, 2016.
- [5] E. Balboni, A. Simonetti, T. Spano, N. D. Cook, et P. C. Burns, « Rare-earth element fractionation in uranium ore and its U(VI) alteration minerals », *Applied Geochemistry*, vol. 87, p. 84-92, déc. 2017, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.10.007.
- [6] S. Wu, V. Karius, B. C. Schmidt, K. Simon, et G. Wörner, « Comparison of Ultrafine Powder Pellet and Flux-free Fusion Glass for Bulk Analysis of Granitoids by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostand Geoanal Res*, vol. 42, n° 4, Art. n° 4, déc. 2018, doi: 10.1111/ggr.12230.
- [7] Z. He *et al.*, « A Flux-Free Fusion Technique for Rapid Determination of Major and Trace Elements in Silicate Rocks by LA-ICP-MS », *Geostand Geoanal Res*, vol. 40, n° 1, p. 5-21, mars 2016, doi: 10.1111/j.1751-908X.2015.00352.x.

II) Projet de publication : A simple and fast method for measurement of elemental impurities in powdered U-oxides materials by means of ns-UV laser ablation coupled to a sector field ICP-MS

Michaël Susset¹, Anne-Claire Humbert¹, Valérie Granger², Fabien Pointurier¹, Christophe Pécheyran³

¹CEA, DAM, DIF, F-91297, Arpajon, France.

²Orano Mining, CIME, 2 route de Lavaugrasse, 87250 Bessines-sur-Gartempe, France.

³Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Avenue de l'Université, 64012 PAU cedex, France.

1) Abstract

The determination of elemental impurities in uranium ore concentrates (UOC) is of great importance in the fields of nuclear forensics and nuclear safeguards and more generally for the nuclear industry. To reduce the risk of contamination of the facility, eliminate the use of chemical reagents and waste generation, and reduce the duration of the analysis, a simple method based on sample preparation by processing of UOC into glass beads by alkaline fusion and direct measurement by laser ablation – sector-field ICP-MS (LA-ICP-MS) is described here. External calibration was performed with a mix of UOC and geological standard reference materials. Accurate results were obtained for most of the 48 elements of interest in six UOC reference materials. Lowest detection limits are in the ng/g range. With this method, concentrations of a wide range of elements can be determined within 24 hours.

Keywords: LA-ICP-MS; UOC; glass bead; multi-elemental analyses; nuclear forensics; pseudo-matrix matched calibration

2) Introduction

Over the past few decades, many analytical methods have been developed for the characterization of nuclear materials for a wide variety of purposes, including nuclear process development, nuclear safeguards, and nuclear forensics [1–8]. Quantitative multi-elemental analysis of nuclear materials is of great importance to all of these areas. Among all analytical techniques, laser ablation-ICP-MS (LA-ICP-MS) is an attractive method for direct trace element analysis of solid materials. It offers significant advantages over the conventional method which consists in dissolving the sample and analyzing it by ICP-MS in the liquid introduction mode. Indeed, it avoids the dissolution of samples in strong acid media and the subsequent production of liquid nuclear wastes. Regarding powdered materials, an appropriate sample pretreatment is anyway necessary before LA-ICP-MS analysis, to avoid particle dissemination in the ablation cell and the facility. The preparation methods most frequently described in the literature [6], [7], [9–20] involve a grinding step to homogenize the sample followed by a pelletizing step or melting into glass beads. These are fast sample preparation methods, lasting less than one day.

Several teams [6], [7], [15] have already described the use of LA-ICP-MS for the quantification of elemental impurities in powdered nuclear materials. For instance, Crain & Gallimore [7] quantified impurities in a U₃O₈ material (CRM 124-2) by LA-ICP-MS. The sample was pelletized and quantification was performed by single-

point matrix-matching calibration. The results were accurate for 23 elements, with relative uncertainties ranging from 4 to 50%. Gadd *et al.* [6] analyzed the certified reference material (CRM) CUP-2, prepared by alkaline fusion with lithium metaborate and lithium tetraborate, by LA-ICP-MS with a 266 nm laser ablation system. The results agreed with the certified values within $\pm 28\%$ for the 11 analyzed elements. The calibration method was not described and no uncertainties were provided. However, the results for Ca, Fe, Mg, Ti, and V were more accurate than the XRF results (deviation with respect to certified values within $\pm 29\%$ for XRF versus $\pm 4.5\%$ for LA-ICP-MS). Recently, Jovanovic *et al.* [15] mixed UOC samples with an organic binder (Lycowax) and pelletized them prior to analysis by LA-ICP-MS. 46 elements were quantified in the CUP-2 CRM by matrix matching calibration using four UOC CRMs and eight UOCs previously characterized by ICP-MS after microwave digestion. The results for the majority of elements were in good agreement (within $\pm 20\%$) with those obtained by liquid introduction ICP-MS.

As pellets are quite brittle, they may lose particles. In the specific case of nuclear materials, this is a disadvantage as it may result in a potential contamination of the facility, of the laser ablation cell and of the transport line between the ablation cell and the ICP with loose radioactive particles.

For powdered nuclear materials, the preparation of glass beads by alkaline fusion allows creating non-friable materials which reduces the risk of contamination. Fused bead has already been studied for analysis by LA-ICP-MS of rocks and minerals [9], [10], [21–23]. In contrast to pelletizing, the use of an alkaline fusion technique has other several advantages. Indeed, glass beads prepared by alkaline fusion are normally homogeneous, whereas mineral grains may persist after grinding and pelletizing, leading to lower instabilities of the signals. In addition, it has been shown that elemental fractionation is low in the case of LA-ICP-MS analysis of glassy samples with UV lasers [24–26]. Trejos and Almirall [24] show that fractionation indexes close to 1, between 0.8 and 1.2, are obtained for the majority of the elements in glass samples. Other advantages of glass beads are their long shelf life (no degradation by humidity, better mechanical strength). Moreover, matrix-dependent calibration, such as silicate and borate glasses or rock glass beads without flux and synthetic silicate glasses, may not be necessary in certain conditions [18], [27]. Therefore, the problem of the scarcity of the uranium reference materials for multi-elemental analysis may be solved by the use of more numerous geological CRMs for external calibration, in addition to the few uranium-based CRMs available.

In this work, sample preparation by alkaline fusion and formation of glass beads and quantification of 48 elements by external calibration with a combination of uranium oxide CRMs and geological CRMs were evaluated for six powdered UOCs using a ns-UV LA system coupled to a sector field - ICP-MS (SF-ICP-MS). A statistical treatment, referred to as “graded decision framework”, is applied to estimate to what extent the set of results allow identifying the original uranium oxide CRMs analyzed as unknown samples. In addition, an application of the method to nuclear forensics, more precisely to the identification of the type of uranium deposit by measurement of the concentrations of the rare-earth elements, is presented and discussed. The originality of this work lies in the use of an original external calibration carried out with CRMs whose matrix is different from the one of UOCs, here different geological CRMs, to complement the few available uranium oxide CRMs.

3) Material and methods

a) Preparation of the glass beads

The preparation procedure was the same as the one described elsewhere [28]. In brief, 0.75 g of sample, 2 g of lithium metaborate (ultra-pure quality, SCP Science), 5.5 g of lithium tetraborate (ultra-pure quality, SCP Science), 0.5 g of ammonium nitrate (98 % purity, VWR) and 0.5 g of lithium bromide (LiBr, 99 % purity, Merck) were weighted and put in Pt-Au crucibles. 190 μ L of a solution of 0.1 g/L In and Rh was added to the mixture. The mixture was heated up to 1055 °C for 11 minutes. The fusion process, including the temperature rise and the cooling, requires about 45 minutes.

b) Instrumentation

A Teledyne CETAC (Omaha NE, United States) LSX-213-G2+ nanosecond laser ablation system equipped with the “ARIS” module (Aerosol Rapid Introduction System) was implemented. Analytical parameters are summarized in Table 39.

The ablations were performed as straight lines. The ablation parameters were optimized to reduce the signal fluctuations, the elemental fractionation (U/Th ratio) and to maximize the signal intensity.

To compensate for the dilution of the sample in the fusion beads, a high sensitivity ICP-MS was selected for the measurement, here an “Element XR” (Thermo Fischer Scientific, Bremen, Germany) ICP-MS. The instrument is equipped with the so-called “jet interface”, which consists of a high-performance interface pump, a Ni ‘X’ skimmer cone and a Ni “Jet” sampler cone. The main settings are given in Table 39. The detection system has a dynamic range up to 10^{12} cps with three detection modes with different dynamic ranges: below $\approx 5 \times 10^6$ cps for the pulse counting mode of the secondary ion multiplier (SEM), between $\approx 5 \times 10^4$ to $\approx 5 \times 10^9$ cps for the analog mode of the SEM and between $\approx 5 \times 10^7$ and 10^{12} cps for the Faraday cup. Before analyzing the samples, mass calibration and cross calibration of the detectors were systematically performed.

Table 39: Settings of the ICP-MS instrument and the ablation laser system.

ICP-MS settings		Laser ablation settings	
Nebulizer	PFA, 100 μ L/min	Ablation cell	HelEx II
Nebulization chamber	Cyclonic glass chamber	Wavelength	213 nm
Cool gas (Ar)	16 L/min	Gas: - He	0.45 L/min
Auxiliary gas (Ar)	≈ 0.75 L/min	- N ₂	12 mL/min
Sample gas (Ar)	≈ 0.70 L/min	Spot diameter	100 μ m
Cones	Ni ‘X’ skimmer cone Ni jet sampler cone	Scan speed	10 μ m/s
Number of measurements	3	Frequency	20 Hz
Sample time (ms)	5 (LR) et 10 (MR)	Fluence	15 J/cm ² ($\approx 1,2$ mJ)
Sample per peak	30 (LR et MR)		
Integration window (%)	11 (LR) et 31 (MR)		
Mass window (%)	11 (LR) et 110 (MR)		
Runs	100 (LR) et 30 (MR)		
Analysis time per nuclide and measurement (s)	1,5 (LR) et 9,9 (MR)		

c) Certified reference materials

The six UOCs and the seven geological standards selected for calibration were: Agaric, Bolet, Chanterelle, Morille (CETAMA, France), CUP-2 (Natural Resources Canada, Canada), IAEA 8745 (IAEA, Austria), AC-E, GA, MA-N, PM-S (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS, France), NCS DC 86138 (China National Analysis Center for Iron and Steel, China), SY-3 and SY-4 (CANMET Mining and Mineral Sciences Laboratories, Canada). There were selected to perform extended calibration with at least four points for each element with concentrations ranging from ≈ 5 ng/g for the low abundant rare earth elements till ≈ 100 mg/g for major elements like Al and Fe. Sand of Fontainebleau (VWR) was used as blank because of its relatively low concentrations in impurities and as no ultra-pure silicon material was available at the time of the experiments. The main impurities are Fe_2O_3 ($\approx 0,04$ %), Al_2O_3 ($\approx 0,7$ %), TiO_2 ($\approx 0,1$ %), CaO ($\approx 0,01$ %) and K_2O ($\approx 0,4$ %). The use of this material as blank could, therefore, cause overestimations of the limits of detection. In the following, this external calibration is carried out with both CRMs of the same matrix as the samples (UOC matrix) and CRMs with a matrix different from the one of the samples (here geological matrices). This hybrid calibration is referred to as “pseudo-matrix matched calibration”.

d) Acquisition parameters and ablation scheme

38 nuclides from 34 different elements were analyzed in the low-resolution mode ($R = 300$): ^9Be , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{93}Nb , $^{95,97}\text{Mo}$, ^{103}Rh , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{115}In , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{133}Cs , $^{137,138}\text{Ba}$, ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{178}Hf , ^{182}W , $^{206,207,208}\text{Pb}$, ^{209}Bi and ^{232}Th . 20 nuclides from 18 elements were measured in the medium-resolution mode ($R = 4000$): ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{39}K , ^{44}Ca , ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{51}V , $^{52,53}\text{Cr}$, ^{55}Mn , $^{56,57}\text{Fe}$, ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{69}Ga , ^{72}Ge , ^{103}Rh and ^{115}In .

One ablation line was performed for each of the fourteen glass beads including samples, standards and the blank. This sequence was repeated three times.

Pb concentrations were calculated by summing the signal of the three analyzed isotopes (^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb) to avoid a bias due to variation of the Pb isotopic ratios in the environment.

e) Data treatment

i) Signal normalization, standardization and combined expanded uncertainties

Signals were normalized with respect to the In internal standard after a 3-sigma treatment (i.e. removal of the measurement cycles for which the count rates are higher than average signal + 3 times the standard deviation). A weighed linear regression method, adapted from Mermet [29], was used for calibration. All the calculations for the signal normalization, calibration, limits of detection (LOD) and combined expanded uncertainty are described in the Supplementary Material 1. To evaluate the accuracy of the results, zeta-scores were calculated (Supplementary Material 1).

The choice of the Fontainebleau sand as blank for the calculation of the limits of detection was preferred to the instrumental background (i.e. signal recorded without ablation) and to a bead only made of the fluxes. On one hand, the instrumental background does not take into account the impurities brought by the fluxes. Therefore, the choice of the instrumental background as blank would lead to significant underestimations of the LOD in the initial sample for many elements. On the other hand, a blank which only consists of fluxes is not representative of the whole preparation process, including possible initial grinding

of the sample, and it may not behaves identically during the alkaline fusion process. Therefore, the use of a powdered material of good chemical purity is deemed to be more representative of the whole preparation process. However, the Fontainebleau sand is not perfectly chemically pure. Therefore, it is admitted that some of the detection limits may be overestimated.

Blank subtraction was performed through the calibration. Indeed, the standards and the samples are prepared with the same process, so the contamination which results from the sample preparation is represented by the intercept with the X-axis (concentrations) of the calibration curve.

ii) Graded Decision Framework (GDF)

In the framework of nuclear forensics, laboratories may be asked to establish if two nuclear materials are of the same origin or not. A common approach is to carry out a multivariate comparison of the two sets of data. In this study, the two concentration data sets were compared according to the INFL guideline based on a the so-called “graded decision framework” [30], [31].

4) Results and discussion

a) Multielemental quantifications

For each UOC, all the geostandards and the five other UOCs were used as calibration standards. All the results calculated with In as internal standard are presented in Table 40 and 41 for 47 elements. Concentrations mentioned in the certificates and in the article from Jovanovic *et al.* [15] were converted from $\mu\text{g/g}$ of U to $\mu\text{g/g}$ of UOC to be homogeneous with the certified concentrations of the geostandards (expressed in $\mu\text{g/g}$ of material). Uncertainties of U masses were not taken into account because they are not significant ($< 0.23\%$) or not known. As LODs show little variations between samples, average LODs are also given in Table 40.

For the majority of the measured elements, the results were in good agreement with the certified or consensus values, with 104 over 134 zeta scores between -2 and +2, considering both Fe isotopes (Supplementary Material 2). This good agreement shows that a pseudo-matrix matched calibration is suitable when samples and standards are prepared by alkaline fusion and when materials are ablated with a 213 nm ns laser. It should be mentioned that the alkaline fusion process mitigates the differences between matrices as samples and standards are “diluted” by a factor of approximately 10 with lithium metaborate and tetraborate fluxes. Consequently, all samples and standards have, after preparation, a rather similar matrix, i.e., the one of a borated glass.

A normalization with Rh was also tested (Supplementary Material 3). Most of the results were accurate (97 over 130 zeta scores between -2 and +2, considering both Fe isotopes). However, it is suspected that a significant part (about half) of the Rh introduced into the samples and in the calibration materials was lost. Indeed, the relative intensity recorded for Rh compared to the one of In is only half of the expected intensity based on the analysis of the NIST 612 glass and of the solutions of In and Rh used for spiking the samples. However, no systematic bias was observed in this study suggesting that the loss of Rh is probably similar for both samples and calibrations standards. Therefore, Rh could be used as an internal standard as long as

all the analyzed sample materials and calibration standards are prepared according to the same method with addition of Rh as internal standard, which produces the same loss of Rh for all of them. For the purpose of this article, only the quantification carried out with In as an internal standard was considered.

Depending on the material, the concentrations of Fe, Co, Ni and Cu are either in good agreement with the reference value, underestimated or overestimated. Besides, no tendency is observed depending on the certified concentrations. An exception is Ni, for which all measured concentrations were significantly underestimated with respect to the reference values by a factor with 1,5 to 11. By contrast, Jovanovic *et al.* [15] and Crain & Gallimore [7] observed no bias for these elements with a preparation method which consisted in grinding and pelletizing the powdered samples. As these elements were analyzed in the medium-resolution mode, it is unlikely that spectral interferences are the cause of the observed biases. For instance, the same biases are observed for the two Fe isotopes analyzed (^{56}Fe and ^{57}Fe), which show that overestimations observed for four UOC samples are not caused by interferences. In the case of Ni, a spectral interference with $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2$ could not explain the observed bias because the mass resolution used in MR is theoretically sufficient to separate the $^{60}\text{Ni}^+$ from the $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2^+$ interference.

We also suspect that a fraction of some elements may be lost in the glass beads during the melting process. Indeed, at the temperature reached in Pt-Au crucibles (1055 °C), Pt could be alloyed with Fe, Co and Ni, and Au could be alloyed with Cu, according to the binary phase diagrams of these elements [32–35]. Therefore, Fe, Co, Ni and Cu atoms may be embedded in solid solutions at the surface of the crucible. This would result in a loss of these elements in the glass beads. This phenomenon can also occur for Rh, which would explain the biases observed in the results if this element is used as an internal standard. Moreover, deposition of transition elements as monoxides, such as Fe, Co, Ni, Cu and Rh, on the crucible surface could occur during the cooling step, as mentioned by Claisse and Blanchette [36] when these elements are melted by acid fluxes such as lithium tetraborate like in the protocol implemented in this study. However, one can expect that these phenomena are similar for both the samples and the calibration standards, so no bias should be observed. As a result, these phenomena can explain the observed few significant differences with respect to referenced values only if we admit that the loss during the melting process depends on the matrix, or, in other words, is different between the UOCs and the various geological CRMs used as calibration standards. If these phenomena explain the few discrepancies observed in this study, it would be a limitation of the addition of non-matrix matched standards in the set of calibration standards for the abovementioned elements. In addition to a possible matrix effect, the loss of some elements may depend on the crucibles themselves, as variable surface state or degree of wear of the crucibles may promote or inhibit the formation of alloys and/or adsorption on surfaces.

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER –
SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES
ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

Table 40: trace elements in Agaric, Bolet and Chanterelle UOCs given by the certificates and measured by LA-ICP-MS with their uncertainties (k = 2) in µg/g. Values marked with * are calculated from signal out of the calibration range. Concentrations with relative uncertainties higher than 100 % are given without uncertainty and after the symbol “~”. Underscored results have a zeta-score between +2 ad +3 or between -3 and -2 (warning that the results may be incorrect), whereas results in bold characters have zeta-scores higher than +3 or lower than -3 (questionable results).

Element	LOD	Agaric		Bolet		Chanterelle	
		Measured	Certified	Measured	Certified	Measured	Certified
Be	0.032	< 0.032	-	0.487 ± 0.045	0.44 ± 0.70	0.92 ± 0.08	0.73 ± 0.08
Mg	19	< 19	1.02 ± 0.93	< 19	4.87 ± 0.65	< 19	9.32 ± 0.85
Al	96	< 96	7.72 ± 2.37	< 96	19.24 ± 2.46	<u>178 ± 16</u>	43.22 ± 2.54
K	98	< 98	-	< 98	-	< 98	-
Ca	240	< 240	5.09 ± 1.70	< 240	10.51 ± 1.10	< 240	47.46 ± 5.93
Sc	0.015	< 0.015	-	< 0.015	-	< 0.015	-
Ti	4.1	< 4.1	-	4.9 ± 0.6	4.32 ± 0.54	8.2 ± 0.7	8.31 ± 1.78
V	0.27	≈ 1.5*	-	6.3 ± 1.2	3.86 ± 0.28	8.0 ± 1.2	7.97 ± 1.10
Cr	0.48	2.3 ± 0.6*	0.88 ± 0.42	<u>13 ± 2</u>	7.94 ± 0.47	36 ± 3	42.03 ± 3.47
Mn	3.6	< 3.6	-	6.0 ± 1.1*	3.95 ± 0.31	6.9 ± 1.6	8.39 ± 1.44
Fe (56)	26	<u>33 ± 6*</u>	9.92 ± 6.02	<u>320 ± 40</u>	46.46 ± 1.61	79 ± 23	103.39 ± 8.47
Fe (57)	22	25 ± 9*	-	<u>330 ± 50</u>	-	62 ± 23	-
Co	1.8	< 1.8	-	< 1.8	0.86 ± 0.09	<u>19.8 ± 1.3</u>	4.41 ± 0.93
Ni	0.37	0.37 ± 0.27*	-	<u>4.5 ± 1.5*</u>	15.43 ± 0.93	<u>28.7 ± 2.0</u>	42.37 ± 2.54
Cu	0.29	< 0.29	-	< 0.29	8.78 ± 0.65	<u>35 ± 4</u>	22.37 ± 2.88
Zn	30	< 30	0.62 ± 0.09	< 30	8.14 ± 2.20	< 30	37.29 ± 3.39
Ga	0.074	0.091 ± 0.013	-	< 0.074	-	2.63 ± 0.14	2.37 ± 0.51
Ge	0.023	0.75 ± 0.08	-	1.74 ± 0.18	-	1.23 ± 0.10	-
Rb	0.69	< 0.69	-	< 0.69	-	< 0.69	-
Sr	0.41	< 0.41	-	0.226 ± 0.091*	-	< 0.41	-
Y	2.2	< 2.2	-	< 2.2	-	< 2.2	-
Zr	1.0	< 1.0	1.45 ± 0.16	<u>12.7 ± 1.1</u>	8.22 ± 1.70	22.2 ± 1.7	20.34 ± 5.93
Nb	0.017	0.122 ± 0.024*	-	0.182 ± 0.037*	-	0.37 ± 0.08*	-
Mo	0.10	0.64 ± 0.10	-	4.8 ± 0.5	4.14 ± 0.42	37 ± 3	45.76 ± 3.39
Ag	0.050	< 0.050	0.06 ± 0.03	2.7 ± 0.3	1.77 ± 0.39	<u>2.9 ± 0.3</u>	4.24 ± 0.51
Cd	0.37	< 0.37	-	0.64 ± 0.11	0.45 ± 0.08	0.75 ± 0.08	0.93 ± 0.34
Sn	0.079	0.69 ± 0.14*	-	5.0 ± 0.5	3.71 ± 0.75	<u>3.0 ± 0.4</u>	(4.49 ± 0.59)
Sb	0.034	0.0646 ± 0.0047*	-	0.062 ± 0.006*	-	0.34 ± 0.03	-
Cs	0.11	< 0.11	-	< 0.11	-	< 0.041	-
Ba	0.49	< 0.49	0.47 ± 0.20	4.2 ± 0.5	4.58 ± 0.85	< 0.49	-
La	0.16	< 0.16	-	< 0.16	-	< 0.16	-
Ce	0.26	< 0.26	-	< 0.26	-	< 0.26	-
Pr	0.092	< 0.092	-	< 0.092	-	< 0.092	-
Nd	0.59	< 0.59	-	< 0.59	-	< 0.59	-
Sm	0.52	< 0.52	-	< 0.52	0.19 ± 0.05	< 0.52	-
Eu	0.049	< 0.049	-	0.126 ± 0.065	0.18 ± 0.04	< 0.049	-
Gd	0.42	< 0.42	-	< 0.42	-	< 0.42	-
Tb	0.14	< 0.14	-	< 0.14	-	< 0.14	-
Dy	0.48	< 0.48	-	< 0.48	0.17 ± 0.06	< 0.48	-
Ho	0.072	< 0.072	-	< 0.072	-	< 0.72	-
Er	0.32	< 0.32	-	< 0.32	-	< 0.32	-
Tm	0.059	< 0.059	-	< 0.059	-	< 0.059	-
Yb	0.34	< 0.34	-	< 0.34	-	< 0.34	-
Lu	0.064	< 0.064	-	< 0.064	-	< 0.064	-
Hf	0.022	< 0.022	-	< 0.022	-	0.516 ± 0.049	-
W	23	< 23	-	< 23	7.88 ± 1.27	< 12	15.34 ± 2.20
Pb	0.32	< 0.32	0.18 ± 0.01	<u>8.6 ± 1.0</u>	5.60 ± 0.68	35 ± 3	38.14 ± 2.54
Bi	0.11	< 0.11	-	3.6 ± 0.3	3.35 ± 0.60	<u>5.9 ± 0.4</u>	4.41 ± 0.42
Th	0.0097	<u>1.61 ± 0.11</u>	1.14 ± 0.15	4.0 ± 0.4	2.46 ± 0.75	0.071 ± 0.040	-

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

Table 41: trace elements in Morille, CUP-2 and IAEA 8745 UOCs given by the certificates and measured by LA-ICP-MS with their uncertainties (k = 2) in µg/g. Values marked with * are calculated from signal out of the calibration range. Concentrations with relative uncertainties higher than 100 % are given without uncertainty and after the symbol “~”. Underscored results have a zeta-score between +2 and +3 or between -3 and -2 (warning that the results may be incorrect), whereas results in bold characters have zeta-scores higher than +3 or lower than -3 (questionable results).

Element	Morille		CUP-2			IAEA 8745	
	Measured	Certified	Measured	Jovanovic <i>et al.</i> [15]	Consensus values [37]	Measured	Certified
Be	4.8 ± 0.6	4.57 ± 0.51	0.303 ± 0.033	-	0.27 ± 0.07	< 0.032	(0.02 ± 0.01)
Mg	20 ± 3	16.34 ± 1.27	3000 ± 300	2252 ± 585	2419.84 ± 375.95	<u>501 ± 26</u>	398.70 ± 27.89
Al	< 96	83.82 ± 5.08	3100 ± 300	2192 ± 175	2530.27 ± 294.55	253 ± 20	221.87 ± 20.31
K	< 98	-	1030 ± 100	928 ± 167	1119.55 ± 181.24	< 98	40.38 ± 17.48
Ca	< 240	78.74 ± 6.77	6600 ± 700	4794 ± 1056	6292.22 ± 181.24	260 ± 120*	185.46 ± 18.56
Sc	< 0.015	-	6.0 ± 0.6	4.6 ± 1.3	5.02 ± 0.54	1.40 ± 0.11	1.26 ± 0.09
Ti	<u>51 ± 5</u>	16.26 ± 2.2	174 ± 15	183 ± 37	169.64 ± 15.41	< 4.1	(0.87 ± 0.47)
V	45 ± 5	41.23 ± 2.37	614 ± 52*	669 ± 80	671.58 ± 60.79	73.8 ± 3.5	-
Cr	88 ± 9	83.82 ± 1.69	11 ± 2	12.7 ± 0.5	14.96 ± 1.84	3.4 ± 0.8*	1.89 ± 0.47
Mn	23 ± 3	20.74 ± 0.42	102 ± 9	97 ± 23	101.26 ± 13.12	107 ± 6	104.14 ± 5.69
Fe (56)	138 ± 21	179.16 ± 5.5	<u>5450 ± 450</u>	3187 ± 637	3324.98 ± 450.53	<u>1920 ± 110</u>	1125.51 ±
Fe (57)	130 ± 40		<u>5420 ± 470</u>			<u>1910 ± 120</u>	83.42
Co	5.1 ± 0.6	8.3 ± 1.69	< 1.8	2.2 ± 0.2	2.31 ± 0.31	< 1.8	0.19 ± 0.03
Ni	<u>18 ± 3</u>	124.46 ± 2.54	<u>2.4 ± 1.1*</u>	20.7 ± 4.1	25.99 ± 3.57	1.2 ± 0.7*	-
Cu	35 ± 5	42.5 ± 0.85	< 0.29	18.1 ± 2.9	23.82 ± 4.29	< 0.29	1.71 ± 0.15
Zn	<u>62 ± 7</u>	83.48 ± 4.66	< 30	34.6 ± 19.4	33.95 ± 11.26	< 30	-
Ga	< 0.074	-	0.426 ± 0.046	-	0.38 ± 0.05	< 0.074	0.02 ± 0.01
Ge	0.85 ± 0.11	-	0.63 ± 0.18	-	0.59 ± 0.54	0.158 ± 0.020*	-
Rb	< 0.69	-	< 0.69	-	7.67 ± 1.13	< 0.69	-
Sr	< 0.41	-	61 ± 6	52.27 ± 0.11	53.04 ± 5.34	2.4 ± 1.5*	1.19 ± 0.07
Y	< 2.2	-	<u>107 ± 10</u>	76 ± 9	74.67 ± 5.32	< 2.2	-
Zr	<u>71 ± 8</u>	(50.72 ± 3.47)	520 ± 50	420 ± 92	422.5 ± 45.7	160 ± 13	160.67 ± 9.52
Nb	0.83 ± 0.17*	-	< 0.017	-	0.53 ± 0.23	0.50 ± 0.24*	(0.04 ± 0.03)
Mo	142 ± 16	124.46 ± 4.23	700 ± 70*	670 ± 94	785.55 ± 63.67	5.6 ± 0.7	5.00 ± 0.35
Ag	11 ± 2*	8.81 ± 1.35	0.35 ± 0.13	0.28 ± 0.08	(1.14 ± 2.35)	0.43 ± 0.14	-
Cd	≈ 5.6*	4.15 ± 0.59	< 0.37	0.18 ± 0.06	(0.66 ± 1.09)	< 0.37	-
Sn	17.9 ± 2.0	15.66 ± 4.74	3.6 ± 0.5	2.9 ± 0.6	3.56 ± 0.38	< 0.079	-
Sb	0.168 ± 0.019	-	0.131 ± 0.015*	-	0.14 ± 0.05	0.0759 ± 0.0072*	-
Cs	< 0.11	-	1.04 ± 0.31	-	0.97 ± 0.10	< 0.11	-
Ba	<u>10.9 ± 1.3</u>	8.13 ± 0.34	129 ± 13	108.5 ± 19.5	110.66 ± 8.33	< 0.49	0.41 ± 0.04
La	< 0.16	-	12 ± 5	19.3 ± 2.7	18.30 ± 5.34	< 0.16	(0.09 ± 0.05)
Ce	< 0.26	-	45 ± 5	40.9 ± 5.7	40.24 ± 3.48	< 0.26	0.29 ± 0.03
Pr	< 0.092	-	5.7 ± 0.8	4.9 ± 1.0	4.83 ± 0.42	< 0.092	0.07 ± 0.01
Nd	< 0.59	-	22 ± 3	20.3 ± 4.1	19.84 ± 1.66	< 0.59	0.48 ± 0.04
Sm	< 0.52	0.42 ± 0.1	10.3 ± 1.0	9.7 ± 1.9	9.35 ± 0.73	< 0.52	0.48 ± 0.03
Eu	0.43 ± 0.06	0.44 ± 0.03	0.76 ± 0.08	0.78 ± 0.11	0.76 ± 0.06	0.18 ± 0.04	0.17 ± 0.02
Gd	0.53 ± 0.07	0.47 ± 0.05	17.9 ± 1.7	15.0 ± 2.4	15.66 ± 2.75	0.66 ± 0.60	0.62 ± 0.07
Tb	< 0.14	-	3.8 ± 0.4	2.95 ± 0.30	3.02 ± 0.23	< 0.14	0.14 ± 0.01
Dy	0.545 ± 0.074	0.42 ± 0.05	24 ± 3	19.12 ± 1.52	18.68 ± 1.47	0.94 ± 0.09	-
Ho	< 0.72	-	4.0 ± 0.4	3.36 ± 2.02	3.30 ± 0.36	< 0.72	0.15 ± 0.01
Er	< 0.32	-	10.9 ± 1.0	8.8 ± 0.5	8.76 ± 0.69	< 0.32	-
Tm	< 0.059	-	<u>1.53 ± 0.14</u>	1.18 ± 0.05	1.12 ± 0.10	< 0.059	0.05 ± 0.01
Yb	< 0.34	-	9.2 ± 0.9	7.11 ± 0.43	6.95 ± 0.72	< 0.34	0.28 ± 0.02
Lu	< 0.064	-	<u>1.15 ± 0.11</u>	0.80 ± 0.06	0.83 ± 0.07	< 0.064	0.029 ± 0.005
Hf	< 0.022	-	0.41 ± 0.12*	-	0.37 ± 0.05	0.84 ± 0.08	0.84 ± 0.07
W	106 ± 13*	84.67 ± 7.62	< 12	12.1 ± 3.5	13.91 ± 2.16	< 23	1.00 ± 0.14
Pb	80 ± 10	85.51 ± 2.54	310 ± 40*	<u>86.0 ± 17.2</u>	268.94 ± 26.59	0.52 ± 0.16	-
Bi	16.1 ± 1.8*	20.66 ± 1.61	1.23 ± 0.11	1.46 ± 0.17	1.43 ± 0.17	0.163 ± 0.071*	0.05 ± 0.01
Th	<u>7.7 ± 0.9</u>	(5.25 ± 0.68)	2120 ± 190*	1770 ± 247	1636.60 ± 183.63	5.1 ± 0.4	4.83 ± 0.25

Another possible explanation for biases in Fe, Co, Ni and Cu concentrations, is random contaminations of some of the samples or of the calibration standards during the preparation process. Indeed, according to our experience, contamination of the prepared standards, blanks and samples occasionally occurred if no specific precautions are taken (for instance sample preparation in a clean room area). Here, preparations were performed in conventional laboratories, without air filtering for dust removal, so random contamination may not be ruled out.

Finally, no other critical difference (zeta scores higher than +3 or lower than -3) was noticed for the other elements, except for Al (underestimation) in Chanterelle and Ti (overestimation) in Morille. The concentrations of Al and Ti in the other UOC materials were accurately measured. Potential interferences caused by $^{54}\text{Fe}^{2+}$ with $^{27}\text{Al}^+$, $^{94}\text{Mo}^{2+}$ and $^{94}\text{Zr}^{2+}$ with $^{47}\text{Ti}^+$ have been considered. $^{54}\text{Fe}^{2+}$ and $^{27}\text{Al}^+$ are well separated in the medium-resolution mode. Besides, the rates of double charged ions were measured in the case of the NIST 610 and 612 CRMs and were very low. For both CRMs, the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$, $\text{Zr}^{2+}/\text{Zr}^+$, and $\text{Mo}^{2+}/\text{Mo}^+$ ratios were of 3×10^{-5} , 8×10^{-6} and 1×10^{-6} respectively (measured for the ^{57}Fe , ^{91}Zr , ^{95}Mo and ^{97}Mo nuclides). The influence of these interferences on the measured count rates is negligible. Another possible explanation for the overestimation of Al in Chanterelle is an increase of the background due to contamination of the cones by alumina (Al_2O_3) used as a cleaning agent. Thus, for these two elements, no clear explanation was found for the observed discrepancies, except random contaminations.

In some cases, the results indicate that the concentrations are lower than the LODs while the certified concentration are higher than the LODs (Rb, Nb and Cu for CUP-2, Cu and Ce for IAEA 8745). In most of these cases, the certified concentrations are lower than the calibration range. In the case of Rb, the volatility of this element (boiling temperature of 688 °C) could not be the cause of this bias because of the accurate result obtained when normalizing with Rh signal. In other respects, most of the concentrations measured from signals outside the calibration ranges are in good agreement with the certified values although these concentrations have larger combined expanded uncertainties.

Regarding the detection limits, the majority of the LODs of the elements of interest are below one ppm. In the case of the most abundant elements, Mg, Al, K, Ca, Fe, Zn and W, the detection limits are of a few ppm. In contrast, the least abundant elements, such as heavy REE, Sc, Ag, Cs and Hf for examples, have the lowest detection limits, of the order of about dozen of ng/g (ppb). We can also compare our results for CUP-2 CRM with those obtained by Jovanovic *et al.* [15] with pellets. Considering the same list of 35 elements, Jovanovic and co-workers obtained lower average zeta scores and associated standard deviation with the pellets than the method described in the current study (-0.36 ± 1.08 versus 0.94 ± 1.19) with the glass beads, although both methods provide results in a good agreement with the certified concentrations for most of the 35 compared elements. However, zeta-scores calculated in the current study are disadvantaged by lower uncertainties. Indeed, uncertainties calculated with the alkaline fusion method were lower for 25 over 35 analyzed elements. The median relative expanded uncertainties are of 16 % and 10 % ($k = 2$) for the pellets and the glass beads respectively. This lower uncertainty could be explained by the greater homogeneity of the glass beads in comparison with the pellet methods.

Regarding the uncertainties, the relative uncertainties of the results presented in the current study are globally higher than those mentioned in the literature for multi-elemental analysis by ICP-MS in liquid mode, after dissolution of the samples. For instance, the median uncertainty reported by Manard *et al.* [38], for the CUP-2 CRM, is of 4.4% against 9.8% in this work for the same list of 25 elements.

Due to a lack of certified concentrations and/or poor calibration, some elements of interest, like As, Se, Te, Au, Hg and Tl, cannot have been measured with the current method. By the same way, no certified value was known for Ta in UOCs samples. Therefore, there is a need for more reference materials certified for a wide range of elements and a wide range of concentrations. This could be achieved by synthesizing home-made glass bead standards into which known amounts of elements are added.

b) Graded Decision Framework (GDF)

This statistical test is currently recommended by the International Technical Working Group on Nuclear Forensics (ITWG-NF) to evaluate the extent to which two materials for which the same physical or chemical characteristics were measured can be considered similar or not. The GDF is usually implemented during the Collaborative Material Exercises (CMX) regularly organized by the ITWG-NF. During these exercises, each laboratory has to fully characterize at least two nuclear materials and address some issues, among which are the level of similarity (or dissimilarity) between nuclear materials, following the GDF guidelines. In the current study, we applied this approach to compare our results and the certified values as two separate datasets, in order to check whether we can conclude that the measured concentrations would be sufficiently reliable to allow identifying corresponding CRMs.

Briefly, the first step is to calculate statistical quantities called "p-values"; values between 0 and 1 that provide measures of statistical consistency between different measurements, in this case elemental concentrations. Note that elements for which concentrations are given as "indicative" in the certificates are also considered. The "p-values" are then ranked in ascending order and each p-value is compared to two statistical figures that depend on the rank of the elemental concentration. This allows the measured elemental concentrations to be ranked as "consistent", "inconsistent with medium confidence" and "inconsistent with high confidence" with the reference concentrations. The final decision on the similarity/dissimilarity between the two materials is based on subject matter expertise. In case of inconsistent measurements, the subject matter expert (SME) has to determine which differences can be reasonably explained, thus not precluding the similarity of the materials. On the contrary, if differences cannot be explained by the SME, then the materials may be dissimilar. It was found that for all UOCs, most of the measured concentrations are consistent with the reference concentrations. Only a few elements, mentioned in Table 42 have measured concentrations inconsistent with medium and high confidences with the certified concentrations. The numbers and percentages of elemental concentrations assessed as consistent are also reported in Table 42.

Table 42: Results of the statistical evaluation carried out according to the Graded Decision Framework.

	Agaric	Bolet	Chanterelle	Morille	CUP-2	IAEA 8745
Percentage of consistent elemental concentrations	100 % (4/4)	83.3 % (15/18)	84.2 % (16/19)	92.3 % (24/26)	97.6 % (41/42)	92.0 % (23/25)
Elements with an inconsistent concentration	-	Fe, Ni	Co, Al, Ni	Ni, Ti	Ni	Fe

Without surprise, all of the elements with inconsistent concentrations were already identified in the previous paragraph. The analysis of such elements at trace level in UOCs by our method is obviously not reliable as the measurements can be affected by several phenomena: random contaminations, interactions with the crucible, interferences, partial evaporations, etc.

Therefore, based on our elemental concentration datasets and using the GDF approach, the concentrations measured by LA-ICP-MS with sample preparation by the alkaline fusion method are regarded as consistent with the estimated/consensus concentrations. Application of the GDF to the different sets of results would have allowed identification of the original UOC materials in the case of a "blind" inter-laboratory comparison.

c) Origin assessment determination of CUP-2

The investigation of the origin of UOC materials is of significant interest in nuclear forensics because they are the input material of the nuclear industry. Indeed, UOCs have been the object of illicit trafficking in the past [39–42]. Various chemical or physical characteristics are potentially suitable for determining the industrial or geographical origin of UOCs, including trace element impurity patterns or the isotopic composition of Pb or U [43–46]. Some studies show that the distribution of rare earth elements (REE) is an interesting signature to determine the geological type of deposit [3], [47], [48] from which the uranium material was extracted [49]. In addition, the authors of these studies have shown that the distribution of REE generally remains unchanged during the purification process, from the ore to the UOC product, and can therefore be used to trace the origin of the material. The determination of the REE distribution had already been carried out by Balboni *et al.* [50] for the CUP-2 CRM, by dissolving the samples and performing a chemical separation of the REE. They confirmed, after normalization to chondrites with the values of Anders and Grevesse [51], that the relative distribution of the concentrations of the REEs in the CUP-2 CRM is typical of the one of a quartz pebble conglomerate deposit. The REE pattern of this type of deposit is well characterized. For instance, Varga *et al.* [49] have characterized very thoroughly the UOCs produced in the Blind River/Elliot Lake facility, notably CUP-2. The REE pattern of these deposits is rather flat with a strong negative anomaly in Eu and a steady decrease in high mass REE (HREE, from Tb to Lu,) concentrations with increasing masses [49].

Despite higher uncertainties and LODs than the methods based on ICP-MS measurements after sample dissolution, the REE profile derived from our results is similar to the one reported by other authors [49], [50] (Figure 40). It should be noted that the partial digestion method implemented by Balboni *et al.* [50] requires at least 72 h. In contrast, the alkaline melting method described in this publication requires less than 1.5 h, without the use of highly concentrated acids. Furthermore, results can be provided 24 h after receipt of the sample. The method described in this publication is therefore particularly convenient when a short analytical delay is requested.

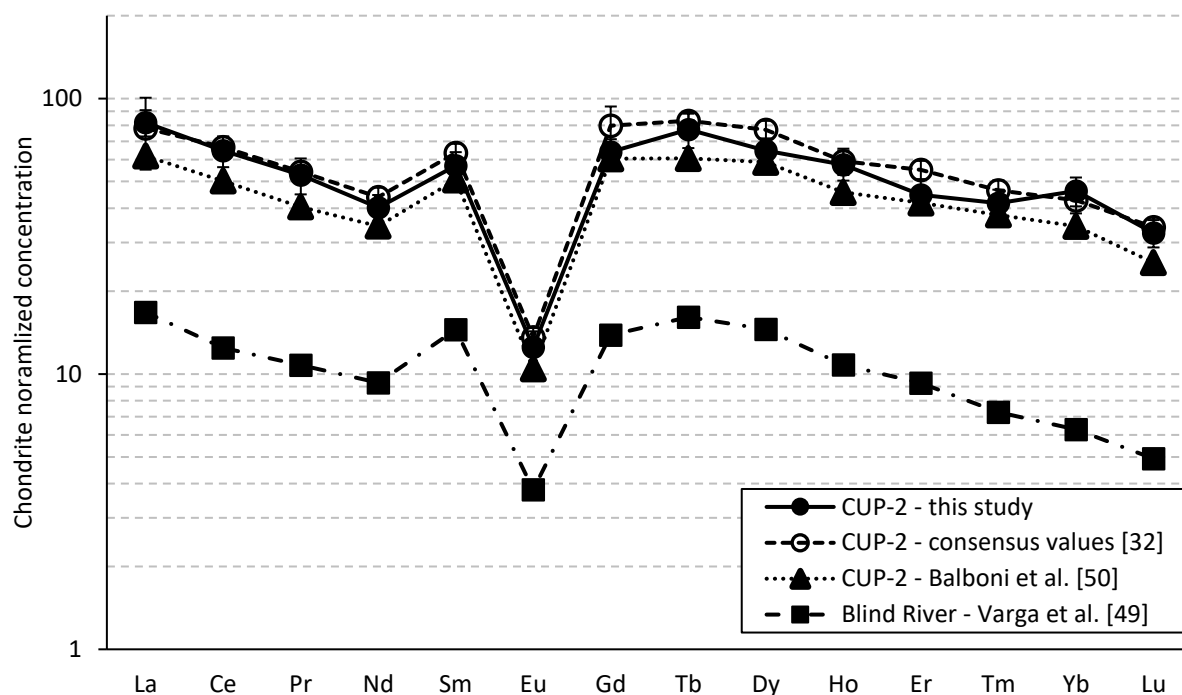


Figure 40: Chondrite normalized REE concentrations measured in this study, calculated from the consensus values [37] and reported by Balboni *et al.* [50] after the chemical separation for the CUP-2 CRM and for the Blind River UOC analyzed by Varga *et al.* [49].

5) Conclusions

In this paper, a rapid methodology to analyze powdered materials, such as UOC, is described. This method consists in a sample preparation by alkaline fusion (conversion of powdered samples into glass beads), the use of a commercially available ns-UV laser ablation device coupled to a high sensitivity sector-field ICP-MS and of an external calibration with various available CRMs. A key point of this methodology is that the CRMs used as calibration standards are of different natures: UOCs and various geological materials. This is of great importance because uranium oxide CRMs are rare and often certified only for a few elements. The possibility of including geological CRMs, which are more widely available and, in some cases, certified for numerous elements, in the external calibration sets without degrading the quality of the calibration, is an important advantage. Moreover, the processing of powdered nuclear material samples into glass beads, i.e., mechanically robust samples with no loose particles, is a key point because it strongly limits the risks of contamination of the instrument, especially the ablation cell, and of the facility. More generally, no handling of hazardous chemical reagents is required with the proposed method, and no chemical or nuclear liquid waste is produced. In addition, the bead standards are stable over and can be used for many analyses. They don't need to be prepared before each analytical session, then simplifying the analytical protocol.

Overall, the results show good agreement with the certified concentrations, with zeta scores between -2 and +2 for most elements and samples, demonstrating the potential of the method. Significant deviations are observed only for a few elements (Al, Ti, Fe, Co, Ni, Cu and Rh) for some or for all of the UOC samples. Several possible explanations were discussed, amongst them interactions between these elements and the crucibles during the melting process and random contaminations by the laboratory atmosphere.

The implementation of the Graded Decision Framework confirms the good agreement between the measured and certified values for all six UOCs analyzed with a high level of confidence. In addition, the method is sufficiently sensitive, with lowest LODs in the dozen of ng/g range, to measure most of the REEs. Therefore, the method allows tracing the origin (geological type of deposit) of the UOC materials through the distribution of the REE concentrations. In the case of CRM CUP-2, whose origin is well known, the measured REE pattern allows to correctly identify the type of deposit, i.e., a quartz pebble conglomerate. The rapid method described in this publication could be implemented to build a database of concentrations of elemental impurities, including REEs, by analyzing a large number of UOC samples of various origins.

6) Acknowledgements

This work was performed with financial backing of a PhD thesis from Orano Mining and the CEA/DAM. The authors would like to express their gratitude to Mike Maury and Magali Celier (Orano Mining, CIME) for the formation on the Katanax X-Fluxer X-600 and of their welcoming during the preparation of the glass beads.

7) Supplementary materials

a) Supplementary material 1

Supp. 1: Signal normalization, standardization and uncertainties calculation methods

Signals were normalized using the In as internal standard as described in the following formula:

$$N_{nor,cor} = \frac{N_x}{N_{IS}} \times C_{IS} \times f \quad \text{Eq. 15}$$

With N_x and N_{IS} , the count rate of the analyzed element and of the internal standard, C_{IS} , the internal standard concentration in the bead and f , the dilution factor.

Uncertainty of these values were calculated as described in the following formula:

$$\sigma_{N_{nor,cor}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N_x}}{\sqrt{n}}\right)^2 \times \left(\frac{C_{IS} \times f \text{ dilution}}{N_{IS}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_{IS}}}{\sqrt{n}}\right)^2 \times \left(\frac{N_x \times C_{IS} \times f \text{ dilution}}{(N_{IS})^2}\right)^2 + (\sigma_{C_{IS}})^2 \times \left(\frac{N_x \times f \text{ dilution}}{N_{IS}}\right)^2 + (\sigma_{f \text{ dilution}})^2 \times \left(\frac{N_x \times C_{IS}}{N_{IS}}\right)^2} \quad \text{Eq. 16}$$

Standard error was used because of the homogeneity of the glass beads (chapitre 2).

Then, weighed linear regression [29] was calculated with the following formulas:

$$w_i = \frac{1}{s_{y_i}^2} \quad \text{Eq. 17}$$

$$x_m = \frac{\sum_i(w_i x_i)}{\sum_i(w_i)} \quad \text{Eq. 18}$$

$$y_m = \frac{\sum_i(w_i y_i)}{\sum_i(w_i)} \quad \text{Eq. 19}$$

$$s_{x_i}^2 = \frac{\sum_i(w_i \times (x_i - x_m)^2)}{\sum_i w_i} \quad \text{Eq. 20}$$

$$s_{xy_i} = \frac{\sum_i(w_i \times (x_i - x_m) \times (y_i - y_m))}{\sum_i w_i} \quad \text{Eq. 21}$$

$$\text{Slope: } a = \frac{\sum_i s_{xy_i}}{\sum_i s_{x_i}^2} \quad \text{Eq. 22}$$

$$\text{Intercept: } b = y_m - a \times x_m \quad \text{Eq. 23}$$

Uncertainties profiles of the curves were calculated as described in the following formulas for each standard concentration.

$$s_{y_i}^2 = \frac{\sum_i(w_i \times (y_i - y_m)^2)}{\sum_i w_i} \quad \text{Eq. 24}$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{s_{y_i}^2 - a \times s_{x_i}^2}{n_1 - 2}} \quad \text{Eq. 25}$$

$$y_{i,hyp} = a \times x_i + b \pm t_{Student,k=1} \times s_{y/x} \times \sqrt{\frac{w_i(x_i - x_m)^2}{100 \times RSD_{y_i}} + \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} \quad \text{Eq. 26}$$

With n_1 and n_2 , the number of concentration used in the calibration and number of ablations on each standard.

Finally, uncertainties ($k = 1$) of the measured concentrations were calculated as described in following formula:

$$\Delta y = y_{i,upper\ hyp} - y_i \quad \text{Eq. 27}$$

$$\sigma_{C_x} = C_x \times \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N_{nor,cor}}}{N_{nor,cor}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{y_i}\right)^2} \quad \text{Eq. 28}$$

Values are rounded to have an error caused by the rounding lower than 10 % of the uncertainty. Then, uncertainties are rounded up.

The limits of detection were determined based on the measurement of two process “blank” glass bead samples made with “Sable de Fontainebleau” as chemically pure SiO_2 matrix and spiked with In and Rh as the samples. Detection limits are calculated according to the following equation:

$$LOD = \frac{3\sigma_{blank,x}}{S_x} \quad \text{Eq. 29}$$

With $\sigma_{blank,x}$, the standard deviation for the studied element of the blank, S_x , the averaged sensitivity for the studied element (considering all the standards used in the calibration).

Zeta scores were calculated according to the following formula:

$$\zeta = \frac{C_{measured} - C_{certified}}{\sqrt{u_{C_{measured}}^2 + u_{C_{certified}}^2}}$$

Were $C_{certified}$ and $u_{C_{certified}}$ are the certified concentrations and its uncertainty. The zeta score is then interpreted as follows:

- If ζ is between -2 and +2, the uncertainties cover the measured and estimated concentrations, then the result can be considered accurate.
- If ζ is between -3 and -2 or between +2 and +3, the uncertainties do not cover the measured and estimated concentrations for a 95% confidence interval, then the result can be considered as doubtful.
- If ζ is lower than -3 or higher than +3, the uncertainties do not cover the measured and estimated concentrations for a 99% confidence interval, then the result can be considered false.

b) Supplementary material 2

Table 43: Zeta scores for all the estimated concentration obtained after In normalization. Zeta-score higher than +2 or lower than -2 are underscored, whereas have zeta-scores higher than +3 or lower than -3 are bolded.

Element	Agaric	Bolet	Chanterelle	Morille	CUP-2	IAEA 8745
Be	-	-0.07	-1.64	-0.29	-0.42	-
Mg	-	-1.73	0.01	-1.12	-1.21	<u>-2.68</u>
Al	-	-	-8.32	<u>2.02</u>	-1.36	-1.09
K	-	-	-	-	0.43	-
Ca	-	-	-	-	-0.43	-0.61
Sc	-	-	-	-	-1.22	-1.02
Ti	-	-0.72	0.05	-6.36	-0.20	-
V	-	-1.98	-0.02	-0.68	0.72	-
Cr	1.94	<u>-2.46</u>	1.31	-0.46	1.46	-1.63
Mn	-	-1.79	0.69	-0.74	-0.05	-0.35
Fe (56)	<u>2.72</u>	-6.83	1.00	1.90	-3.34	-5.75
Fe (57)	1.39	-5.67	1.69	1.22	-3.22	-5.37
Co	-	-0.57	-9.62	1.78	<u>2.58</u>	-
Ni	-	6.19	4.23	27.08	6.31	-
Cu	-	-	<u>-2.56</u>	1.48	-	-
Zn	1.03	-0.77	1.45	<u>2.56</u>	0.45	-
Ga	-	-	-0.49	-	-0.70	-
Ge	-	-	-	-	-0.07	-
Rb	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-0.99	-0.81
Y	-	-	-	-	<u>-2.85</u>	-
Zr	-	<u>-2.21</u>	-0.30	<u>-2.33</u>	-1.44	0.04
Nb	-	-	-	-	-	-1.91
Mo	-	-1.02	1.94	-1.06	0.90	-0.77
Ag	-	-1.89	<u>2.27</u>	-0.91	0.34	-
Cd	-	-1.42	0.52	-	0.36	-
Sn	-	-1.43	<u>2.08</u>	-0.43	-0.06	-
Sb	-	-	-	-	0.09	-
Cs	-	-	-	-	-0.21	-
Ba	-	0.38	-	<u>-2.06</u>	-1.19	1.47
La	-	-	-	-	0.86	-
Ce	-	-	-	-	-0.78	-
Pr	-	-	-	-	-0.97	-
Nd	-	-	-	-	-0.63	-
Sm	-	-	-	-0.16	-0.77	-0.28
Eu	-	0.67	-	0.16	0.02	-0.30
Gd	-	-	-	-0.65	-0.69	-0.07
Tb	-	-	-	-	-1.70	-
Dy	-	-	-	-1.36	-1.59	-
Ho	-	-	-	-	-1.31	-
Er	-	-	-	-	-1.77	-
Tm	-	-	-	-	<u>-2.38</u>	-
Yb	-	-	-	-	-1.95	-
Lu	-	-	-	-	<u>-2.48</u>	-
Hf	-	-	-	-	-0.31	0.00
W	-	-0.65	0.88	-1.42	-0.03	-
Pb	-	<u>-2.48</u>	0.80	0.53	-0.85	-
Bi	-	-0.37	<u>-2.56</u>	1.89	0.99	-1.53
Th	<u>2.52</u>	-1.80	-	<u>-2.18</u>	-1.83	-0.57

c) Supplementary material 3

Table 44: Trace elements in Agaric, Bolet and Chanterelle UOCs given by the certificates and measured by LA-ICP-MS with their uncertainties (k = 2) in µg/g. Values marked with * are calculated from signal out of the calibration range. Concentrations with relative uncertainties higher than 100 % are given without uncertainty and after the symbol “~”. Underscored results have a zeta-score higher than +2 or lower than -2, whereas results in bold characters have zeta-scores higher than +3 or lower than -3.

Element	LOD	Agaric		Bolet		Chanterelle	
		Measured	Certified	Measured	Certified	Measured	Certified
Be	0.032	< 0.032	-	0.318 ± 0.029	0.44 ± 0.70	0.82 ± 0.08	0.73 ± 0.08
Mg	19	< 19	1.02 ± 0.93	< 19	4.87 ± 0.65	< 19	9.32 ± 0.85
Al	96	< 96	7.72 ± 2.37	< 96	19.24 ± 2.46	<u>216 ± 16</u>	43.22 ± 2.54
K	98	< 98	-	< 98	-	< 98	-
Ca	240	< 240	5.09 ± 1.70	< 240	10.51 ± 1.10	< 240	47.46 ± 5.93
Sc	0.015	< 0.015	-	< 0.051	-	< 0.015	-
Ti	4.1	< 4.1	-	< 4.1	4.32 ± 0.54	9.2 ± 1.2	8.31 ± 1.78
V	0.27	≈ 0.41*	-	5.3 ± 1.3	3.86 ± 0.28	9.4 ± 1.1	7.97 ± 1.10
Cr	0.48	<u>3.6 ± 0.9*</u>	0.88 ± 0.42	13 ± 3	7.94 ± 0.47	50 ± 5	42.03 ± 3.47
Mn	3.6	< 3.6	-	4.3 ± 1.3*	3.95 ± 0.31	9.8 ± 1.1	8.39 ± 1.44
Fe (56)	26	<u>102 ± 12*</u>	9.92 ± 6.02	<u>310 ± 30</u>	46.46 ± 1.61	<u>230 ± 21</u>	103.39 ± 8.47
Fe (57)	22	<u>59 ± 12*</u>		<u>280 ± 40</u>		<u>210 ± 40</u>	
Co	1.8	< 1.8	-	< 1.8	0.86 ± 0.09	<u>17.6 ± 1.1</u>	4.41 ± 0.93
Ni	0.37	< 0.37	-	<u>2.5 ± 0.8</u>	15.43 ± 0.93	46 ± 5	42.37 ± 2.54
Cu	0.29	< 0.29	-	< 0.29	8.78 ± 0.65	<u>68 ± 7</u>	22.37 ± 2.88
Zn	30	< 30	0.62 ± 0.09	< 30	8.14 ± 2.20	45 ± 11	37.29 ± 3.39
Ga	0.074	0.1164 ± 0.0260	-	< 0.074	-	2.81 ± 0.17	2.37 ± 0.51
Ge	0.023	0.94 ± 0.09	-	1.16 ± 0.11	-	0.93 ± 0.10	-
Rb	0.69	< 0.69	-	< 0.69	-	≈ 0.84*	-
Sr	< 0.41	0.216 ± 0.047*	-	< 0.41	-	< 0.41	-
Y	2.2	< 2.2	-	< 2.2	-	< 2.2	-
Zr	1.0	< 1.0	1.45 ± 0.16	<u>3.5 ± 0.9</u>	8.22 ± 1.70	24 ± 3	20.34 ± 5.93
Nb	0.017	0.403 ± 0.065	-	0.130 ± 0.023*	-	1.81 ± 0.25	-
Mo	0.10	0.246 ± 0.029	-	4.5 ± 0.5	4.14 ± 0.42	<u>59 ± 5</u>	45.76 ± 3.39
Ag	0.050	< 0.050	0.06 ± 0.03	1.8 ± 0.4	1.77 ± 0.39	3.4 ± 0.3	4.24 ± 0.51
Cd	0.37	< 0.37	-	0.42 ± 0.11	0.45 ± 0.08	0.91 ± 0.14	0.93 ± 0.34
Sn	0.079	1.0 ± 0.4*	-	4.3 ± 0.7	3.71 ± 0.75	4.0 ± 0.6	(4.49 ± 0.59)
Sb	0.034	< 0.034	-	< 0.034*	-	0.354 ± 0.068	-
Cs	0.11	≈ 0.19	-	≈ 0.19	-	≈ 0.20	-
Ba	0.49	0.97 ± 0.19	0.47 ± 0.20	4.4 ± 0.6	4.58 ± 0.85	0.73 ± 0.16	-
La	0.16	< 0.16	-	< 0.16	-	< 0.16	-
Ce	0.26	< 0.26	-	< 0.26	-	< 0.26	-
Pr	0.092	< 0.092	-	< 0.092	-	< 0.092	-
Nd	0.59	< 0.59	-	< 0.59	-	< 0.59	-
Sm	0.52	< 0.52	-	< 0.52	0.19 ± 0.05	< 0.52	-
Eu	0.049	< 0.049	-	0.164 ± 0.036	0.18 ± 0.04	< 0.049	-
Gd	0.42	< 0.42	-	< 0.42	-	< 0.42	-
Tb	0.14	< 0.14	-	< 0.14	-	< 0.14	-
Dy	0.48	< 0.48	-	< 0.48	0.17 ± 0.06	< 0.48	-
Ho	0.072	< 0.072	-	< 0.072	-	< 0.072	-
Er	0.32	< 0.32	-	< 0.32	-	< 0.32	-
Tm	0.059	< 0.059	-	< 0.059	-	< 0.059	-
Yb	0.34	< 0.34	-	< 0.34	-	< 0.34	-
Lu	0.064	< 0.064	-	< 0.064	-	< 0.064	-
Hf	0.022	< 0.022	-	< 0.022	-	0.70 ± 0.08	-
W	23	< 23	-	< 23	7.88 ± 1.27	< 23	15.34 ± 2.20
Pb	0.32	< 0.32	0.18 ± 0.01	<u>3.6 ± 0.4</u>	5.60 ± 0.68	44 ± 4	38.14 ± 2.54
Bi	0.11	< 0.11	-	3.9 ± 0.3	3.35 ± 0.60	<u>7.9 ± 0.6</u>	4.41 ± 0.42
Th	0.0097	1.35 ± 0.09	1.14 ± 0.15	3.1 ± 0.3	2.46 ± 0.75	0.084 ± 0.012	-

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

Table 45: Trace elements in Morille, CUP-2 and IAEA 8745 UOCs given by the certificates and measured by LA-ICP-MS and their uncertainties ($k = 2$) in $\mu\text{g/g}$. Values marked with * are calculated from signal out of the calibration range. Concentrations with relative uncertainties higher than 100 % are given without uncertainty and after the symbol “~”. Underscored results have a zeta-score higher than +2 or lower than -2, whereas results in bold characters have zeta-scores higher than +3 or lower than -3.

Element	Morille		CUP-2		IAEA 8745	
	Measured	Certified	Measured	Consensus values [37]	Measured	Certified
Be	3.4 ± 0.3	4.57 ± 0.51	0.193 ± 0.028	0.27 ± 0.07	0.13 ± 0.12	(0.02 ± 0.01)
Mg	< 19	16.34 ± 1.27	2200 ± 220	2419.84 ± 375.95	377 ± 20	398.70 ± 27.89
Al	$110 \pm 50^*$	83.82 ± 5.08	2280 ± 220	2530.27 ± 294.55	201 ± 13	221.87 ± 20.31
K	< 98	-	900 ± 90	1119.55 ± 181.24	260 ± 160	40.38 ± 17.48
Ca	< 240*	78.74 ± 6.77	<u>5000 ± 500</u>	6292.22 ± 181.24	< 240	185.46 ± 18.56
Sc	< 0.015	-	4.8 ± 0.5	5.02 ± 0.54	1.08 ± 0.08	1.26 ± 0.09
Ti	<u>46 ± 3</u>	16.26 ± 2.2	<u>127 ± 12</u>	169.64 ± 15.41	< 4.1	(0.87 ± 0.47)
V	46.8 ± 2.8	41.23 ± 2.37	$590 \pm 60^*$	671.58 ± 60.79	72.2 ± 3.5	-
Cr	80 ± 6	83.82 ± 1.69	<u>8.7 ± 1.3</u>	14.96 ± 1.84	$3.1 \pm 0.8^*$	1.89 ± 0.47
Mn	20.5 ± 1.6	20.74 ± 0.42	86 ± 9	101.26 ± 13.12	91 ± 5	104.14 ± 5.69
Fe (56)	< 26	179.16 ± 5.5	4000 ± 400	3324.98 ± 450.53	<u>1510 ± 90</u>	$1125.51 \pm$
Fe (57)	<u>47 ± 12</u>		4100 ± 400		<u>1460 ± 90</u>	83.42
Co	5.0 ± 0.4	8.3 ± 1.69	< 1.8	2.31 ± 0.31	< 1.8	0.19 ± 0.03
Ni	<u>16 ± 1.8</u>	124.46 ± 2.54	<u>$0.45 \pm 0.19^*$</u>	25.99 ± 3.57	< 0.37	-
Cu	<u>21 ± 3</u>	42.5 ± 0.85	< 0.29	23.82 ± 4.29	< 0.29	1.71 ± 0.15
Zn	<u>57 ± 5</u>	83.48 ± 4.66	$32 \pm 12^*$	33.95 ± 11.26	< 30	-
Ga	< 0.074	-	0.313 ± 0.041	0.38 ± 0.05	0.085 ± 0.083	0.02 ± 0.01
Ge	0.83 ± 0.08	-	0.96 ± 0.18	0.59 ± 0.54	$0.422 \pm 0.049^*$	-
Rb	< 0.69	-	5.9 ± 4.4	7.67 ± 1.13	$\approx 0.69^*$	-
Sr	< 0.41	-	44 ± 5	53.04 ± 5.34	< 0.41	1.19 ± 0.07
Y	< 2.2	-	77 ± 8	74.67 ± 5.32	< 2.2	-
Zr	<u>66 ± 6</u>	(50.72 ± 3.47)	420 ± 40	422.5 ± 45.7	<u>119 ± 10</u>	160.67 ± 9.52
Nb	1.46 ± 0.21	-	< 0.017	0.53 ± 0.23	<u>1.35 ± 0.31</u>	(0.04 ± 0.03)
Mo	<u>169 ± 15</u>	124.46 ± 4.23	$600 \pm 70^*$	785.55 ± 63.67	4.9 ± 0.6	5.00 ± 0.35
Ag	$11 \pm 3^*$	8.81 ± 1.35	0.073 ± 0.045	(1.14 ± 2.35)	0.136 ± 0.074	-
Cd	$3.1 \pm 1.0^*$	4.15 ± 0.59	< 0.37	(0.66 ± 1.09)	< 0.37	-
Sn	15.3 ± 1.4	15.66 ± 4.74	<u>2.2 ± 0.4</u>	3.56 ± 0.38	0.15 ± 0.10	-
Sb	0.0848 ± 0.0233	-	< 0.034	0.14 ± 0.05	< 0.034	-
Cs	≈ 0.19	-	<u>0.253 ± 0.07</u>	0.97 ± 0.10	≈ 0.20	-
Ba	9.4 ± 1.0	8.13 ± 0.34	89 ± 9	110.66 ± 8.33	< 0.49	0.41 ± 0.04
La	< 0.16	-	15 ± 3	18.30 ± 5.34	< 0.16	(0.09 ± 0.05)
Ce	< 0.26	-	33 ± 4	40.24 ± 3.48	< 0.26	0.29 ± 0.03
Pr	< 0.092	-	4.0 ± 0.5	4.83 ± 0.42	< 0.092	0.07 ± 0.01
Nd	< 0.59	-	18.8 ± 1.9	19.84 ± 1.66	< 0.59	0.48 ± 0.04
Sm	< 0.52	0.42 ± 0.1	8.7 ± 0.9	9.35 ± 0.73	< 0.52	0.48 ± 0.03
Eu	0.454 ± 0.048	0.44 ± 0.03	0.68 ± 0.08	0.76 ± 0.06	0.154 ± 0.038	0.17 ± 0.02
Gd	0.434 ± 0.049	0.47 ± 0.05	13.4 ± 1.4	15.66 ± 2.75	0.485 ± 0.043	0.62 ± 0.07
Tb	< 0.14	-	2.9 ± 0.3	3.02 ± 0.23	< 0.14	0.14 ± 0.01
Dy	0.50 ± 0.06	0.42 ± 0.05	17.7 ± 1.8	18.68 ± 1.47	0.78 ± 0.08	-
Ho	< 0.072	-	3.1 ± 0.4	3.30 ± 0.36	$0.0837 \pm 0.0301^*$	0.15 ± 0.01
Er	< 0.32	-	< 0.32	8.76 ± 0.69	< 0.32	-
Tm	< 0.059	-	1.16 ± 0.12	1.12 ± 0.10	< 0.059	0.05 ± 0.01
Yb	< 0.34	-	6.4 ± 0.7	6.95 ± 0.72	< 0.34	0.28 ± 0.02
Lu	< 0.064	-	0.85 ± 0.09	0.83 ± 0.07	< 0.064	0.029 ± 0.005
Hf	< 0.022	-	$0.34 \pm 0.10^*$	0.37 ± 0.05	0.72 ± 0.09	0.84 ± 0.07
W	$81 \pm 9^*$	84.67 ± 7.62	< 23	13.91 ± 2.16	< 23	1.00 ± 0.14
Pb	83 ± 8	85.51 ± 2.54	$280 \pm 40^*$	268.94 ± 26.59	< 0.32	-
Bi	$19.0 \pm 1.7^*$	20.66 ± 1.61	1.07 ± 0.11	1.43 ± 0.17	< 0.11	0.05 ± 0.01
Th	6.5 ± 0.6	(5.25 ± 0.68)	$1390 \pm 140^*$	1636.60 ± 183.63	<u>3.7 ± 0.3</u>	4.83 ± 0.25

ETUDE, CARACTERISATION ET MISE EN ŒUVRE DU COUPLAGE ABLATION LASER – SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA POUR LE DOSAGE DES IMPURETES ELEMENTAIRES A L'ETAT DE TRACES DANS DES MATERIAUX PULVERULENTS

Table 46: Zeta scores for all the estimated concentration obtained after Rh normalization. Zeta-score higher than +2 or lower than -2 are underscored, whereas have zeta-scores higher than +3 or lower than -3 are bolded.

Element	Agaric	Bolet	Chanterelle	Morille	CUP-2	IAEA 8745
Be	-	0.18	-0.78	1.99	1.07	-0.90
Mg	-	-	-	-	0.50	0.63
Al	-	-	-10.66	-0.52	0.68	0.87
K	-	-	-	-	1.08	-1.36
Ca	-	-	0.26	-0.11	<u>2.43</u>	-0.07
Sc	-	-	-	-	0.29	1.47
Ti	-	0.28	-0.42	-7.99	<u>2.18</u>	-
V	-	-1.08	-0.92	-1.52	0.96	-
Cr	<u>2.74</u>	-1.67	-1.31	0.61	<u>2.78</u>	-1.31
Mn	-	-0.26	-0.78	0.15	0.96	1.74
Fe (56)	6.86	-8.77	-5.59	-	-1.12	-3.13
Fe (57)	3.66	-5.83	-2.61	10.01	-1.29	-2.73
Co	-	-	-9.15	1.90	-	-
Ni	-	10.52	-0.65	34.84	7.13	-
Cu	-	-	-6.03	6.90	-	-
Zn	-	-	-0.67	3.88	0.12	-
Ga	-	-	-0.82	-	0.96	-0.74
Ge	-	-	-	-	-0.65	-
Rb	-	-	-	-	0.39	-
Sr	-	-	-	-	1.24	-
Y	-	-	-	-	-0.24	-
Zr	-	<u>2.46</u>	-0.55	-2.20	0.04	3.02
Nb	-	-	-	-	-	-4.21
Mo	-	-0.56	-2.19	-2.86	1.96	0.14
Ag	-	-0.05	1.42	-0.67	0.45	-
Cd	-	0.22	0.06	0.90	-	-
Sn	-	-0.57	0.58	0.07	<u>2.45</u>	-
Sb	-	-	-	-	-	-
Cs	-	-	-	-	5.98	-
Ba	1.78	0.17	-	-1.20	1.77	-
La	-	-	-	-	0.54	-
Ce	-	-	-	-	1.37	-
Pr	-	-	-	-	1.26	-
Nd	-	-	-	-	0.41	-
Sm	-	-	-	-	0.56	-
Eu	-	0.25	-	-0.25	0.82	0.32
Gd	-	-	-	0.57	0.73	1.72
Tb	-	-	-	-	0.31	-
Dy	-	-	-	-0.98	0.42	-
Ho	-	-	-	-	0.36	1.95
Er	-	-	-	-	-	-
Tm	-	-	-	-	-0.23	-
Yb	-	-	-	-	0.54	-
Lu	-	-	-	-	-0.18	-
Hf	-	-	-	-	0.26	1.05
W	-	-	-	0.31	-	-
Pb	-	<u>2.54</u>	-1.24	0.30	-0.23	-
Bi	-	-0.82	-4.76	0.71	1.77	-
Th	1.21	-0.79	-	-1.38	1.07	<u>2.90</u>

8) References

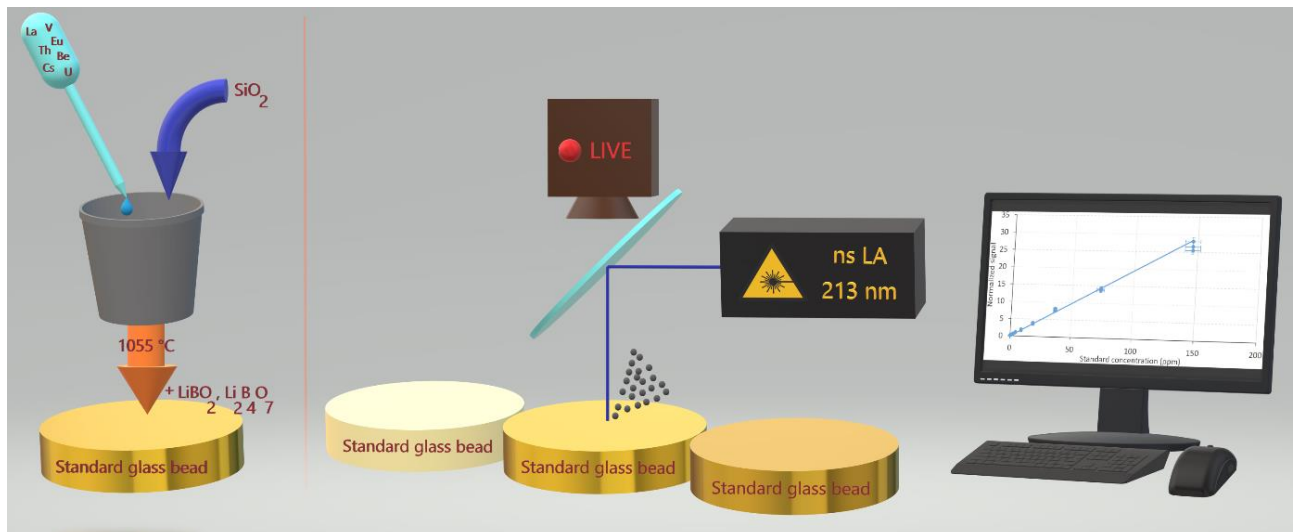
- [1] T. L. Spano, A. Simonetti, E. Balboni, C. Dorais, et P. C. Burns, « Trace element and U isotope analysis of uraninite and ore concentrate: Applications for nuclear forensic investigations », *Applied Geochemistry*, vol. 84, p. 277-285, sept. 2017, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.07.003.
- [2] S. V. Jovanovic et T. Kell, « Nuclear forensic analysis with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in CMX-6 », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 329, n° 1, p. 319-326, juill. 2021, doi: 10.1007/s10967-021-07773-1.
- [3] J. Mercadier *et al.*, « Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature: Origin of U deposits revealed by the rare earth elements », *Terra Nova*, vol. 23, n° 4, p. 264-269, août 2011, doi: 10.1111/j.1365-3121.2011.01008.x.
- [4] J. El Haddad *et al.*, « Discrimination of uranium ore concentrates by chemometric data analysis to support provenance assessment for nuclear forensics applications », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 317, n° 1, p. 625-632, juill. 2018, doi: 10.1007/s10967-018-5912-3.
- [5] A. Donard, A.-C. Pottin, F. Pointurier, et 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 coupling », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 30, n° 12, p. 2420-2428, 2015, doi: 10.1039/C5JA00309A.
- [6] P. S. Gadd, K. M. Marshall, et N. Blagojevic, « Combining Analytical Techniques for Trace Elements in Uranium Oxide (U₃O₈) », *Conference Handbook - Fourth Conference on Nuclear Science & Engineering in Australia*, p. 146-149, 2001.
- [7] J. S. Crain et D. L. Gallimore, « Determination of trace impurities in uranium oxides by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 7, n° 4, p. 605, 1992, doi: 10.1039/ja9920700605.
- [8] D. G. Reading, I. W. Croudace, et P. E. Warwick, « Fusion Bead Procedure for Nuclear Forensics Employing Synthetic Enstatite to Dissolve Uraniferous and Other Challenging Materials Prior to Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 89, n° 11, Art. n° 11, juin 2017, doi: 10.1021/acs.analchem.7b00558.
- [9] M. Petrelli, D. Perugini, G. Poli, et A. Peccerillo, « Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS », *Microchim Acta*, vol. 158, n° 3-4, Art. n° 3-4, mai 2007, doi: 10.1007/s00604-006-0731-6.
- [10] C.-S. Park, H. S. Shin, H. Oh, H. Cho, et A. C. Cheong, « Trace element analysis of whole-rock glass beads of geological reference materials by Nd:YAG UV 213 nm LA-ICP-MS », *J Anal Sci Technol*, vol. 7, n° 1, p. 15, déc. 2016, doi: 10.1186/s40543-016-0094-5.
- [11] L. Arroyo, T. Trejos, P. R. Gardinali, et J. R. Almirall, « Optimization and validation of a Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry method for the routine analysis of soils and sediments », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 64, n° 1, Art. n° 1, janv. 2009, doi: 10.1016/j.sab.2008.10.027.
- [12] G. Bauer et A. Limbeck, « Quantitative analysis of trace elements in environmental powders with laser ablation inductively coupled mass spectrometry using non-sample-corresponding reference materials for signal evaluation », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 113, p. 63-69, nov. 2015, doi: 10.1016/j.sab.2015.09.007.
- [13] S. A. Baker, M. Bi, R. Q. Aucelio, B. W. Smith, et J. D. Winefordner, « Analysis of soil and sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 1, Art. n° 1, 1999, doi: 10.1039/a804060e.
- [14] V. M. Neves, G. M. Heidrich, F. B. Hanzel, E. I. Muller, et V. L. Dressler, « Rare earth elements profile in a cultivated and non-cultivated soil determined by laser ablation-inductively coupled plasma mass

- spectrometry », *Chemosphere*, vol. 198, p. 409-416, mai 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.165.
- [15] S. V. Jovanovic, T. Kell, J. El-Haddad, C. Cochrane, C. Drummond, et A. El-Jaby, « Trace analysis of uranium ore concentrates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for nuclear forensics », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 323, n° 2, Art. n° 2, févr. 2020, doi: 10.1007/s10967-019-06991-y.
- [16] W. Klemm et G. Bombach, « A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 370, n° 5, Art. n° 5, juill. 2001, doi: 10.1007/s002160100848.
- [17] V. Kanicky et J.-M. Mermet, « Use of a single calibration graph for the determination of major elements in geological materials by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with added internal standards », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 363, n° 3, Art. n° 3, févr. 1999, doi: 10.1007/s002160051191.
- [18] D. Günther, A. v. Quadt, R. Wirz, H. Cousin, et V. J. Dietrich, « Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li₂B₄O₇ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards », *Microchimica Acta*, vol. 136, n° 3-4, Art. n° 3-4, juin 2001, doi: 10.1007/s006040170038.
- [19] J. Malherbe, F. Claverie, A. Alvarez, B. Fernandez, R. Pereiro, et J. L. Molloy, « Elemental analyses of soil and sediment fused with lithium borate using isotope dilution laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry », *Analytica Chimica Acta*, vol. 793, p. 72-78, sept. 2013, doi: 10.1016/j.aca.2013.07.031.
- [20] Z. Yu, M. D. Norman, et P. Robinson, « Major and Trace Element Analysis of Silicate Rocks by XRF and Laser Ablation ICP-MS Using Lithium Borate Fused Glasses: Matrix Effects, Instrument Response and Results for International Reference Materials », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 27, n° 1, Art. n° 1, mars 2003, doi: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00713.x.
- [21] S. M. Eggins, « Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 27, n° 2, p. 147-162, juill. 2003, doi: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00642.x.
- [22] S. Y. Zhang, H. L. Zhang, Z. Hou, D. A. Ionov, et F. Huang, « Rapid Determination of Trace Element Compositions in Peridotites by LA - ICP - MS Using an Albite Fusion Method », *Geostand Geoanal Res*, vol. 43, n° 1, p. 93-111, mars 2019, doi: 10.1111/ggr.12240.
- [23] D. A. Monsels, M. J. Van Bergen, et P. R. D. Mason, « Determination of Trace Elements in Bauxite Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry on Lithium Borate Glass Beads », *Geostand Geoanal Res*, vol. 42, n° 2, p. 239-251, juin 2018, doi: 10.1111/ggr.12206.
- [24] T. Trejos et J. R. Almirall, « Effect of Fractionation on the Forensic Elemental Analysis of Glass Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 5, p. 1236-1242, mars 2004, doi: 10.1021/ac0349330.
- [25] D. Figg et M. S. Kahr, « Elemental Fractionation of Glass Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Appl Spectrosc*, vol. 51, n° 8, Art. n° 8, août 1997, doi: 10.1366/0003702971941728.
- [26] D. J. Figg, J. B. Cross, et C. Brink, « More investigations into elemental fractionation resulting from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry on glass samples », *Applied Surface Science*, vol. 127-129, p. 287-291, mai 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00644-2.
- [27] Z. Chen, « Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 12, p. 1823-1828, 1999, doi: 10.1039/A903272J.

- [28] M. Susset, A. Leduc--Gauthier, A.-C. Humbert, F. Pointurier, et C. Pécheyran, « Comparison of the fluctuations of the signals measured by ICP-MS after laser ablation of powdered geological materials prepared by four methods », *ANAL. SCI.*, mars 2023, doi: 10.1007/s44211-023-00309-5.
- [29] J.-M. Mermet, « Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n° 7, p. 509-523, juill. 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.05.007.
- [30] Nuclear Forensic International Technical Working Group, « INFL Guideline on a Graded Nuclear Forensics Decision Framework ». 2021.
- [31] S. Holm, « A Simple Sequentially Rejective Multiple Test Procedure », *Scandinavian Journal of Statistics*, vol. 6, n° 2, p. 65-70, 1979.
- [32] R. W. Cahn, « Binary Alloy Phase Diagrams-Second edition. T. B. Massalski, Editor-in-Chief; H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Editors. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. December 1990. xxii, 3589 pp., 3 vol., hard- back. \$995.00 the set », *Adv. Mater.*, vol. 3, n° 12, p. 628-629, déc. 1991, doi: 10.1002/adma.19910031215.
- [33] P. P. Fedorov et S. N. Volkov, « Au-Cu Phase Diagram », *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 61, n° 6, p. 772-775, juin 2016, doi: 10.1134/S0036023616060061.
- [34] H. Okamoto, « Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Au-La, Ce-Pt, Co-Pt, Cr-S, Cu-Sb, Fe-Ni, Lu-Pd, Ni-S, Pd-Ti, Si-Te, Ta-V, and V-Zn », *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 40, n° 5, p. 743-756, oct. 2019, doi: 10.1007/s11669-019-00760-w.
- [35] H. Okamoto et ASM International, Éd., *Phase diagrams of binary iron alloys*. in Monograph series on alloy phase diagrams, no. 9. Materials Park, OH: ASM International, 1993.
- [36] F. Claisse et J. S. Blanchette, *Physics and chemistry of borate fusion: theory and application*, Third edition. Quebec: Katanax, 2016.
- [37] J. Denton *et al.*, « International Interlaboratory Compilation of Trace Element Concentrations in the CUP-2 Uranium Ore Concentrate Standard », LA-UR-21-25002, 1819366, août 2021. doi: 10.2172/1819366.
- [38] B. T. Manard *et al.*, « Rapid and automated separation of uranium ore concentrates for trace element analysis by inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy/triple quadrupole mass spectrometry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 179, p. 106097, mai 2021, doi: 10.1016/j.sab.2021.106097.
- [39] P. A. Budinger, T. L. Drenski, A. W. Varnes, et J. R. Mooney, « The Case of the Great Yellow Cake Caper », *Anal. Chem.*, vol. 52, n° 8, p. 942-948, juill. 1980.
- [40] V. A. Orlov, « Illicit nuclear trafficking and the new agenda », *IAEA Bulletin*, vol. 46, n° 1, p. 53-56, 2004.
- [41] Z. Varga, M. Wallenius, K. Mayer, et M. Meppen, « Analysis of uranium ore concentrates for origin assessment », *Radiochim. Acta*, vol. 1, n° 1, p. 1-4, 2011, doi: 10.1524/rcpr.2011.0004.
- [42] E. Keegan *et al.*, « Nuclear forensic analysis of an unknown uranium ore concentrate sample seized in a criminal investigation in Australia », *Forensic Science International*, vol. 240, p. 111-121, 2014, doi: 10.1016/j.forsciint.2014.04.004.
- [43] J.-B. Sirven, A. Pailloux, Y. M'Baye, N. Coulon, T. Alpettaz, et S. Gossé, « Towards the determination of the geographical origin of yellow cake samples by laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 24, n° 4, p. 451, 2009, doi: 10.1039/b821405k.
- [44] J. Švedkauskaitė-LeGore, G. Rasmussen, S. Abousahl, et P. van Belle, « Investigation of the sample characteristics needed for the determination of the origin of uranium-bearing materials », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 278, n° 1, p. 201-209, oct. 2008, doi: 10.1007/s10967-007-7215-y.

- [45] J. Švedkauskaitė-LeGore, K. Mayer, S. Millet, A. Nicholl, G. Rasmussen, et D. Baltrunas, « Investigation of the isotopic composition of lead and of trace elements concentrations in natural uranium materials as a signature in nuclear forensics », *Radiochimica Acta*, vol. 95, n° 10, p. 601-605, oct. 2007, doi: 10.1524/ract.2007.95.10.601.
- [46] E. Keegan *et al.*, « The provenance of Australian uranium ore concentrates by elemental and isotopic analysis », *Applied Geochemistry*, vol. 23, n° 4, p. 765-777, avr. 2008, doi: 10.1016/j.apgeochem.2007.12.004.
- [47] W. B. Nance et S. R. Taylor, « Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 40, n° 12, p. 1539-1551, déc. 1976, doi: 10.1016/0016-7037(76)90093-4.
- [48] T. E. Wildeman et K. C. Condie, « Rare earths in Archean graywackes from Wyoming and from the Fig Tree Group, South Africa », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 37, n° 3, p. 439-453, mars 1973, doi: 10.1016/0016-7037(73)90210-X.
- [49] Z. Varga, M. Wallenius, et K. Mayer, « Origin assessment of uranium ore concentrates based on their rare-earth elemental impurity pattern », *Radiochimica Acta*, vol. 98, n° 12, p. 771-778, déc. 2010, doi: 10.1524/ract.2010.1777.
- [50] E. Balboni, A. Simonetti, T. Spano, N. D. Cook, et P. C. Burns, « Rare-earth element fractionation in uranium ore and its U(VI) alteration minerals », *Applied Geochemistry*, vol. 87, p. 84-92, déc. 2017, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.10.007.
- [51] E. Anders et N. Grevesse, « Abundances of the elements: Meteoritic and solar », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 53, n° 1, p. 197-214, janv. 1989, doi: 10.1016/0016-7037(89)90286-X.

Chapitre 5 : Conception et réalisation d'étalons de travail par fusion alcaline pour l'analyse multi-élémentaire de poudres de matrices diverses par LA-ICP-MS



I) Section introductive

1) Introduction, contexte et objectifs

Tel qu'énoncé dans le chapitre 1, il est préférable de réaliser un étalonnage avec des MRC de matrice identique ou proche de celles des échantillons (*matrix-matching*). Cependant, les MRC sont rares ou inexistantes pour certaines matrices, très peu de concentrations sont certifiées pour certains éléments et les gammes d'étalonnage sont fréquemment trop restreintes ou inadaptées. Ainsi des étalons de travail à façon ont été réalisés par fusion alcaline et la possibilité de les utiliser pour l'analyse de MRC de matrices variées a été étudiée. La fabrication de perles de verre a été choisie en raison de la possibilité de réaliser des étalonnages par *pseudo-matrix matching* et des performances globales d'analyse de ce type de préparation. Ainsi, des perles de verre ont été dopées à l'aide de solutions multi-élémentaires afin de fabriquer les étalons de travail à façon.

Ce travail pouvant faire l'objet d'une publication scientifique, cette première partie du présent chapitre est rédigée sous forme d'un article intitulé « Conception et réalisation d'étalons de travail par fusion alcaline pour l'analyse multi-élémentaire de poudres de matrices diverses par LA-ICP-MS ».

2) Synthèse des résultats présentés dans la publication

Trois MRC de matrices différentes (granite, UOC et sol) ont été analysés via deux méthodes d'étalonnage : avec des MRC et avec les étalons de travail à façon. Les concentrations de 14 éléments mesurées avec les deux étalonnages ont été comparées. Pour les trois MRC, les concentrations mesurées sont majoritairement en accord avec les valeurs certifiées (zêta-score compris entre -2 et +2) pour l'ensemble des éléments analysés. L'incertitude apportée par l'étalonnage est plus faible dans le cas des étalons de travail à façon. Cette diminution est liée à des coefficients de détermination des droites d'étalonnage plus proches de 1 lors de l'utilisation des étalons de travail à façon. Toutefois, la diminution de la part d'incertitude due à l'étalonnage a peu d'impact sur l'incertitude globale à cause de la prédominance d'autres sources d'incertitudes (fluctuation des signaux des analytes et de l'étalon interne). Au final, aucune différence significative n'est ainsi observée entre les deux méthodes d'étalonnage. Les incertitudes combinées élargies médianes sont d'environ 10 % suivant les deux méthodes.

Dans le cas des étalons de travail à façon, du sable de Fontainebleau a été utilisé comme « matrice vierge » afin de les synthétiser. Toutefois, l'utilisation de silice pure permet l'obtention de LOD plus faibles grâce à de plus faibles proportions d'impuretés. Son utilisation est donc à privilégier, notamment dans le cas de l'analyse de matériaux très peu concentrés.

3) Conclusions et perspectives

Les résultats de cette étude montrent qu'il est possible d'utiliser des étalons de travail à façon préparés suivant la méthode GlassB. Il a été montré que leur utilisation permet de réduire l'incertitude due à l'étalonnage par rapport à un étalonnage réalisé avec des MRC. De plus, des résultats satisfaisants (zêta-scores et incertitudes) ont été obtenus pour des échantillons de matrices variées (granite, UOC et sol) ce

qui démontre de nouveau la possibilité d'effectuer des analyses par *pseudo-matrix matching* avec la méthode de préparation de perles de verre par fusion alcaline.

Cette étude doit être approfondie par l'analyse d'un plus grand nombre d'éléments et d'autres matrices (résines chromatographiques, alliages de métaux, roches et minéraux de natures variées, etc.) afin de diversifier les applications possibles. Par ailleurs, l'utilisation d'une instrumentation moins sensible aux variations de signaux, comme un ICP-ToF-MS, serait également à étudier.

II) Projet de publication : Conception et réalisation d'étalons de travail par fusion alcaline pour l'analyse multi-élémentaire de poudres de matrices diverses par LA-ICP-MS

Michaël Susset¹, Nicolas Petit¹, Guillaume Maury², Valérie Granger², Anne-Claire Humbert¹, Fabien Pointurier¹, Christophe Pécheyran³

¹CEA, DAM, DIF, F-91297, Arpajon, France.

²Orano Mining, CIME, 2 route de Lavaugrasse, 87250 Bessines-sur-Gartempe, France.

³Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Avenue de l'Université, 64012 PAU cedex, France.

1) Abstract

Le manque de matériaux certifiés pour réaliser des analyses multi-élémentaires par LA-ICP-MS est un problème récurrent. Cela peut se traduire par des gammes d'étalonnage trop restreintes, un nombre insuffisant de concentrations certifiées pour certains éléments, ou encore des étalons de matrices très différentes de celles des échantillons avec des risques de correction inadéquate du fractionnement élémentaire. Pour ce dernier point, la transformation des matériaux en perles de verre par fusion alcaline, permet de s'affranchir de l'utilisation d'étalons de matrice identique à celle des échantillons. Ce procédé a été mis en œuvre pour synthétiser des étalons de travail par fusion alcaline pour la quantification multi-élémentaire dans diverses matrices (roche, sol, concentré minier d'uranium). Les étalons de travail sont constitués de sable de Fontainebleau auquel sont ajoutés des volumes variables de solutions dont les concentrations élémentaires sont certifiées. Après évaporation, le sable de Fontainebleau dopé est mélangé avec des fondants puis l'ensemble est transformé en perle de verre. Les résultats obtenus avec les étalons à façon et avec des matériaux de référence certifiés sont concordants pour les 14 éléments analysés. Une légère diminution des incertitudes est observée avec les étalons de travail à façon. Toutefois, l'incertitude apportée par les fluctuations des signaux est trop élevée (plus de 60 % de l'incertitude combinée) pour percevoir l'effet de l'amélioration de l'étalonnage.

Mots-clés : Ablation laser ; perle de verre ; analyses multi-élémentaires ; éléments traces ; étalons de synthèse ; étalonnage externe

2) Introduction

La réalisation de dosages élémentaires justes par LA-ICP-MS nécessite une bonne correction du fractionnement élémentaire. Or, ce fractionnement est dépendant de la matrice analysée. Ainsi, il est préférable de réaliser des étalonnages avec des étalons de matrice proche de celle des échantillons. Cependant, l'analyste peut rencontrer des difficultés pour obtenir des étalons de matrices adéquates, car il n'existe qu'un nombre limité de matériaux de référence certifiés en concentrations élémentaires. Beaucoup d'auteurs déplorent le manque de matériaux solides certifiés de matrices identiques ou proches de celles des matériaux à analyser [1–9]. Par exemple, Jochum *et al.* [3] mentionnent l'absence de roches non-basaltiques de référence certifiées. Les auteurs ont analysé leur échantillon de komatiite (roche

volcanique magmatique très pauvre en silice, riche en olivine, pyroxène et magnésium) après étalonnage avec un unique matériau de référence de même matrice. Peirera *et al.* [7] indiquent qu'il n'existe pas suffisamment de matériaux certifiés pour l'analyse de verres d'obsidiennes. Hubová *et al.* [8] déplorent le nombre insuffisant de matériaux de référence certifiés pour l'analyse de sols. Jovanovic *et al.* [9] ont mentionné le manque de concentrés miniers d'uranium dont les teneurs en impuretés élémentaires sont certifiées. Ils ont également signalé que trop peu de concentrations élémentaires sont certifiées dans les quelques matériaux de référence disponibles. De nombreuses publications font état de la possibilité de réaliser des étalonnages avec des matériaux étalons de matrices différentes de celles des échantillons, grâce à l'utilisation de lasers de plus faible longueur d'onde (193 nm par exemple) ou à très faible durée d'impulsion (de l'ordre de quelques centaines de fs). La mise en œuvre de tels lasers rendrait le fractionnement élémentaire moins dépendant de la matrice [10], [11]. Cependant, ce constat n'est pas forcément généralisable à l'ensemble des matrices. De plus, l'utilisation d'étalons de matrices différentes de celle des échantillons n'est pas toujours suffisante, car les gammes d'étalonnage couvertes ne sont pas systématiquement compatibles avec les concentrations des éléments d'intérêt dans les échantillons.

Une autre approche suivie par plusieurs équipes pour remédier à ce problème est de réaliser des pastilles étalons synthétiques [6–8], [12–14] par ajout de quantités connues de solutions multi-élémentaires (ou « dopage ») à des matrices vierges ou de compositions connues. Par exemple, Jantzi *et al.* [12] ont synthétisé des étalons de travail à base de sable de silice pure utilisée en tant que matrice « pseudo-blanche », car contenant des teneurs très faibles en éléments traces. Les dopages ont été réalisés avec des solutions multi-élémentaires pour l'analyse des éléments suivants dans des sols : Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Pb, Sr, Ti, V et Zr. D'autres auteurs [9], [15] ont utilisé des matériaux non certifiés, mais dont les concentrations sont déterminées par d'autres techniques, par exemple par ICP-MS après dissolution par micro-ondes [9], afin de constituer des étalons de travail [15].

La préparation d'étalons de travail de même matrice que celle des échantillons nécessite bien évidemment de connaître les principaux constituants de cette matrice. Cela peut impliquer la réalisation d'analyses supplémentaires. De plus, la reconstitution d'un matériau de matrice très proche de celle des échantillons peut s'avérer complexe (par exemple dans le cas des métaux, composés uranifères, objets anciens, etc.) et nécessite l'utilisation de constituants ultra-purs pour ne pas ajouter des concentrations significatives des éléments à doser. La préparation de perles de verre par fusion alcaline permet de s'affranchir de ce problème grâce, en partie, à une dilution importante, d'environ 1:10 en masse, des échantillons dans les fondants, ce qui homogénéise les matrices des échantillons et des étalons. De plus, cette méthode permet la quantification de la majorité des éléments analysables par ICP-MS [16], [17] (chapitre 3) et ce, même lorsque les matériaux utilisés comme étalons ont une matrice différente de celle des échantillons (*non-matrix matching*) [18], [19] (chapitre 4). Ce point est d'autant plus intéressant pour les matrices pour lesquelles aucun MRC (matériau de référence certifié) n'est disponible comme les résines chromatographiques ou pour lesquelles trop peu de MRC sont disponibles comme les concentrés miniers d'uranium. De plus, dans le cas des matériaux pulvérulents, des signaux plus stables sont obtenus avec les perles de verre qu'avec des pastilles [20] (chapitre 2). Enfin, l'étape de fusion permet de garantir une meilleure homogénéité des concentrations des éléments ajoutés par rapport au pastillage de poudres.

Au cours de ce travail de thèse, la synthèse et l'utilisation d'étalons de travail à partir de sable de Fontainebleau dopé avec des solutions étalons multi-élémentaires a été étudiée. Les résultats obtenus par

étalonnage avec des MRC et par étalonnage avec les étalons de travail sont comparés. Cette comparaison est effectuée pour trois échantillons de matrices différentes (roche, sol et concentré minier d'uranium).

3) Matériels et méthodes

a) Instrumentation

Les analyses ont été réalisées avec un Element XR ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Allemagne). L'instrument est équipé de l'option "jet interface" (Thermo Fisher Scientific) qui permet d'améliorer la sensibilité. Le système de détection comprend deux détecteurs : un SEM (Multiplicateur d'Électrons Secondaires) en mode comptage d'ions (pour les signaux inférieurs à $\approx 5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) ou en mode analogique (de $\approx 5 \times 10^6$ à $\approx 2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) et une cage de Faraday (pour les signaux supérieurs à $\approx 2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$).

Un système d'ablation laser nanoseconde LSX-213-G2+ de Teledyne CETAC (Omaha NE, United States) équipé du module « ARIS », a été utilisé. L'ablation laser est réalisée sous forme de lignes d'ablation. Les principaux paramètres analytiques de l'ablation laser et de l'ICP-MS sont donnés dans le Tableau 47.

Tableau 47 : Principaux paramètres du système d'ablation laser et de l'ICP-MS.

Element XR ICP-SFMS (Thermo Fischer Scientific, Bremen, Allemagne)		Système d'ablation laser LSX-213-G2+ (Teledyne CETAC, Omaha NE, USA)	
Gaz de plasmagène (Ar)	16 L/min	Chambre d'ablation	HelEx équipée du système ARIS
Gaz auxiliaire (Ar)	0,80 L/min	Longueur d'onde	213 nm
Gaz d'échantillonnage (Ar)	0,75 L/min	Durée d'impulsion	$\approx 4 \text{ ns}$
Puissance du plasma	1250 W	Gaz : - He	0,45 L/min
		- N2	12 mL/min
Nombre de répliques de mesure	3	Diamètre de spot	100 μm
<i>Sample time</i>	5 (LR) et 10 ms (MR)	Vitesse de balayage	10 $\mu\text{m/s}$
<i>Sample per peak</i>	30 (LR et MR)	Fréquence	20 Hz
<i>Integration window</i>	11 (LR) et 31 % (MR)	Fluence	15 J/cm ²
<i>Mass window</i>	11 (LR) et 110 % (MR)		
<i>Runs</i>	100 (LR) et 30 (MR)		
Temps d'analyse par nucléide et par réplique de mesure	1,5 (LR) et 9,9 s (MR)		

b) Matériaux de référence certifiés

Divers matériaux de référence certifiés ont été utilisés en tant qu'étalons ou échantillons. Ces matériaux sont présentés dans le Tableau 48. Trois MRC de matrices différentes ont été sélectionnés afin d'évaluer l'intérêt des étalons de travail à façon pour des matrices variées. Tous les échantillons n'ont pas été analysés avec les mêmes MRC étalons. Le détail des étalons utilisés pour chaque matériau échantillon est donné dans le Tableau 49.

De la silice pure (billes de 0,5 µm de diamètre, 99,9 % de pureté, Thermo Scientific) a été utilisée en tant que blanc afin d'estimer les limites de détection pour les dosages effectués avec les MRC étalons. Dans le cas des dosages effectués avec les étalons de travail à façon, le sable de Fontainebleau (VWR) a été utilisé comme blanc. Ce sable a été utilisé car sa composition en silice est très élevée et les impuretés élémentaires connues les plus abondantes (Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, CaO, K₂O) ne sont pas problématiques pour les analyses de cette étude. Nous n'avons pas trouvé de données sur la composition élémentaire complète – y compris les éléments à l'état de traces – du sable de Fontainebleau. Il aurait été préférable de réaliser les étalons de travail à façon avec de la silice pure, mais ce matériau n'était pas disponible au moment de la réalisation des étalons.

Tableau 48 : Liste des MRC échantillons analysés ainsi que leurs origines et natures.

	Matériaux de référence certifiés	Natures	Origines
MRC étalons	AC-E, GA, GS-N, MA-N PM-S ZW-C	Granites Microgabbro Zinnwaldite	CRPG, CNRS, France
	NCS DC73301, NCS DC73302 NCS DC86318	Roche à composition non définie Minerai de terres rares	China National Analysis Center for Iron and Steel, China
	MP-2a SY-3 SY-4	Minerai de W et de Mo Syénite Gneiss dioritique	CANMET, Canada
	GnA	Greisen	Breitländer Eichproben und Labormaterial GmbH, Germany
	IAEA 8745	Concentré minier d'uranium (U ₃ O ₈)	AIEA, Autriche
	Agaric, Bolet, Chanterelle, Morille	Concentrés miniers d'uranium (U ₃ O ₈)	CETAMA, France
	GH	Granite	CRPG, CNRS, France
	IAEA Soil 7	Sol	AIEA, Autriche
	CUP-2	Concentré minier d'uranium (U ₃ O ₈)	Natural Resources Canada
	MRC échantillons		

Tableau 49 : Liste des MRC étalons utilisés pour l'étalonnage de chaque MRC échantillon.

MRC - échantillons	MCR - étalons
GH	AC-E, GA, GnA, GS-N, MP-2a, NCS DC73301, NCS DC73302, PM-S, SY-4, ZW-C
IAEA Soil7	AC-E, GH, GS-N, MA-N, MP-2a, NCS DC73302, SY-3, SY-4
CUP-2	AC-E, Agaric, IAEA 8745, Bolet, Chanterelle, GA, MA-N, Morille, NCS DC86318, PM-S, SY-3, SY-4

c) Méthode de préparation des échantillons et des étalons

La méthode de préparation des échantillons a été décrite dans le détail précédemment (chapitre 2). Elle est résumée dans ce paragraphe.

Pour la préparation des étalons de travail, du sable de Fontainebleau a été dopé avec des solutions mono-élémentaires SPEX CertiPrep (analytes et In) puis séché à l'étuve à 100 °C. L'utilisation d'un matériau comme matrice (ici le sable de Fontainebleau) permet afin d'avoir la même concentration en fondants dans les perles étalons et échantillons. La masse de sable de Fontainebleau et d'éléments ajoutés est de 0,75 g. La concentration finale en In dans les étalons de travail à façon est de 100 µg/g et de 2,3 µg/g dans les perles échantillons.

Les éléments ajoutés au sable de Fontainebleau pour constituer les étalons à façon sont les suivants : Be, Sc, V, Cr, Ga, Sr, Cs, La, Sm, Eu, Ho, Lu, Th et U. Ces éléments ont été sélectionnés en raison de leurs propriétés très variables :

- Leurs températures d'ébullition sont comprises entre 671 et 4788 °C. Le césium a une température d'ébullition inférieure à la température de la fusion alcaline et une fraction de cet élément est donc perdue à l'issue de la fusion. Ces différences de température d'ébullition jouent également un rôle dans le degré de fractionnement élémentaire qui se produit lors de l'ablation laser ns.
- Leur gamme de masse est très large avec des masses isotopiques comprises entre 9 (Be) et 238 (U). Les sensibilités de mesure par ICP-MS de ces éléments sont très variables (le rapport d'intensité de signal de Be sur U est de 0,22 pour une solution à 2 µg/L).
- Certains éléments ne sont a priori pas ou très peu affectés par des interférences connues dans les conditions d'analyse (Be, Sr, Cs, La, Sm, Eu, Ho, Lu, Th et U) ; d'autres sont au contraire connus pour être des éléments difficiles à mesurer par ICP-MS (^{52}Cr avec $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, ^{51}V avec $^{40}\text{Ar}^{11}\text{B}$, ^{69}Ga avec $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2$ et $^{36}\text{Ar}^{33}\text{S}$ principalement) [21].

La méthode de préparation consiste à mélanger l'échantillon ou du sable dopé avec les fondants (métaborate et tétraborate de lithium). Le mélange est fondu à 1055 °C afin de former les perles de verre en refroidissant. L'homogénéisation des composants du mélange s'effectue lors de la fusion alcaline. La composition élémentaire des neuf étalons est détaillée dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Concentrations élémentaires des étalons de travail à façon et leurs incertitudes (k = 2) (en µg/g)

	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4	Etalon 5	Etalon 6	Etalon 7	Etalon 8	Etalon 9
Be	0,0608 ± 0,0023	0,228 ± 0,008	0,450 ± 0,017	0,904 ± 0,034	1,83 ± 0,07	3,75 ± 0,14	7,32 ± 0,28	14,7 ± 0,5	29,3 ± 1,1
Sc	0,00809 ± 0,00035	0,0303 ± 0,0013	0,0598 ± 0,0026	0,120 ± 0,005	0,243 ± 0,010	0,499 ± 0,021	0,974 ± 0,042	1,96 ± 0,09	3,90 ± 0,17
V	0,122 ± 0,005	0,456 ± 0,019	0,900 ± 0,038	1,81 ± 0,076	3,66 ± 0,16	7,51 ± 0,32	14,7 ± 0,6	29,4 ± 1,2	58,6 ± 2,5
Cr	0,0609 ± 0,0027	0,228 ± 0,010	0,451 ± 0,020	0,906 ± 0,040	1,83 ± 0,08	3,76 ± 0,17	7,33 ± 0,33	14,7 ± 0,6	29,3 ± 1,3
Ga	0,203 ± 0,010	0,761 ± 0,037	1,50 ± 0,07	3,02 ± 0,15	6,09 ± 0,30	12,5 ± 0,6	24,4 ± 1,2	49,1 ± 2,4	97,7 ± 4,7
Sr	0,223 ± 0,010	0,837 ± 0,036	1,65 ± 0,07	3,32 ± 0,15	6,70 ± 0,29	13,8 ± 0,6	26,9 ± 1,2	54,0 ± 2,3	107 ± 5
Cs	0,111 ± 0,006	0,417 ± 0,023	0,821 ± 0,045	1,65 ± 0,09	3,34 ± 0,19	6,85 ± 0,38	13,4 ± 0,7	26,9 ± 1,5	53,5 ± 2,9
La	0,345 ± 0,015	1,29 ± 0,06	2,55 ± 0,11	5,12 ± 0,22	10,3 ± 0,4	21,2 ± 0,9	41,5 ± 1,8	83,3 ± 3,5	166 ± 7
Sm	0,303 ± 0,013	1,14 ± 0,05	2,24 ± 0,09	4,51 ± 0,19	9,11 ± 0,38	18,7 ± 0,8	36,5 ± 1,5	73,4 ± 3,0	146 ± 6
Eu	0,00405 ± 0,00028	0,0152 ± 0,0011	0,0299 ± 0,0021	0,0602 ± 0,0042	0,122 ± 0,009	0,250 ± 0,017	0,487 ± 0,034	0,979 ± 0,068	1,95 ± 0,14
Ho	0,102 ± 0,004	0,381 ± 0,017	0,752 ± 0,033	1,51 ± 0,07	3,05 ± 0,14	6,27 ± 0,28	12,2 ± 0,5	24,6 ± 1,1	48,9 ± 2,1
Lu	0,0711 ± 0,0033	0,267 ± 0,012	0,526 ± 0,024	1,06 ± 0,05	2,13 ± 0,10	4,38 ± 0,21	8,55 ± 0,40	17,2 ± 0,8	34,2 ± 1,6
Th	0,296 ± 0,013	1,11 ± 0,05	2,19 ± 0,10	4,41 ± 0,20	8,90 ± 0,40	18,3 ± 0,8	35,7 ± 1,6	71,7 ± 3,2	143 ± 6
U	0,223 ± 0,009	0,837 ± 0,034	1,65 ± 0,07	3,32 ± 0,14	6,70 ± 0,28	13,8 ± 0,6	26,9 ± 1,1	54,0 ± 2,2	107 ± 4

d) Paramètres d'acquisition et schéma d'ablation

La méthode de dosage élémentaire par étalonnage externe avec les MRC a été décrite dans les chapitres 3 et 4. Les résultats obtenus pour CUP-2 sont issus du chapitre 4.

Les nucléides analysés pour évaluer les performances d'une quantification par étalonnage avec des étalons de travail à façon sont les suivants :

- En basse résolution (R = 300) : ^9Be , ^{88}Sr , ^{115}In , ^{133}Cs , ^{139}La , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{165}Ho , ^{175}Lu , ^{232}Th et ^{238}U .
- En moyenne résolution (R = 4000) : ^{45}Sc , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{69}Ga et ^{115}In .

La durée totale d'ablation pour une ligne est de 4,2 minutes avec 100 mesures de 15 ms par nucléide en basse résolution et 30 mesures de 360 ms par nucléide en moyenne résolution. En moyenne résolution, seules 30 ms par mesure ont été conservées (centre du pic). Trois lignes d'ablation ont été réalisées pour chacune des perles de verre.

e) Traitement des données

Pour chaque élément, les cycles dont le taux de comptage s'écartent de plus de ± 3 sigmas de la moyenne sont éliminés. Les signaux moyens sont ensuite normalisés par rapport au signal moyen de l'In, ajouté en tant qu'étalon interne aux échantillons et aux étalons externes. La soustraction du blanc est effectuée via l'étalonnage, puisque la teneur en éléments chimiques dans le blanc (ou étalon non dopé) correspond à l'intersection de la droite d'étalonnage avec l'axe des abscisses. Une méthode de régression linéaire pondérée, adaptée du travail de Mermet [22], a été utilisée pour l'étalonnage. Tous les calculs pour la normalisation du signal, l'étalonnage, les limites de détection (LOD) et le calcul des incertitudes combinées élargies combinées sont décrits dans un travail précédent (chapitre 4).

4) Résultats et discussion

Les limites de détection calculées à partir des deux méthodes d'étalonnage sont présentées dans la Figure 41.

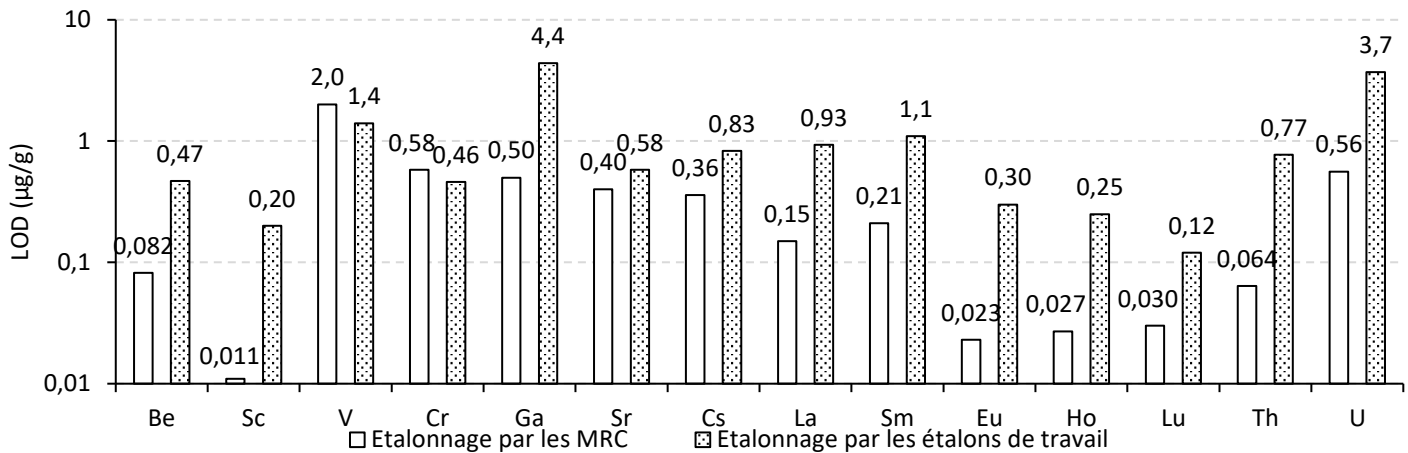


Figure 41 : Limites de détections moyennes estimées avec les deux méthodes d'étalonnage pour les trois MRC, à l'exception de l'U pour lequel aucune mesure n'a été réalisée pour l'échantillon CUP-2.

Les limites de détection estimées avec l'étalonnage avec les étalons de travail à façon sont systématiquement supérieures ou proches de celles obtenues suite à l'étalonnage avec les MRC. Cela est imputable à la plus grande pureté chimique de la silice pure par rapport au sable de Fontainebleau utilisé comme matrice « vierge » pour la réalisation des étalons de travail. Pour la majorité des quantifications réalisées dans cette étude, les limites de détection sont très inférieures aux concentrations attendues. L'utilisation du sable de Fontainebleau en tant que « matrice vierge » pour la synthèse des étalons de travail ne pose pas de problème dans le cas de cette étude. Toutefois, l'utilisation de silice pure serait à privilégier pour la synthèse des étalons de travail afin de mesurer des concentrations plus faibles, notamment les éléments les moins abondants dans les échantillons, comme Be, Sc, Ga, Th et les éléments terres rares.

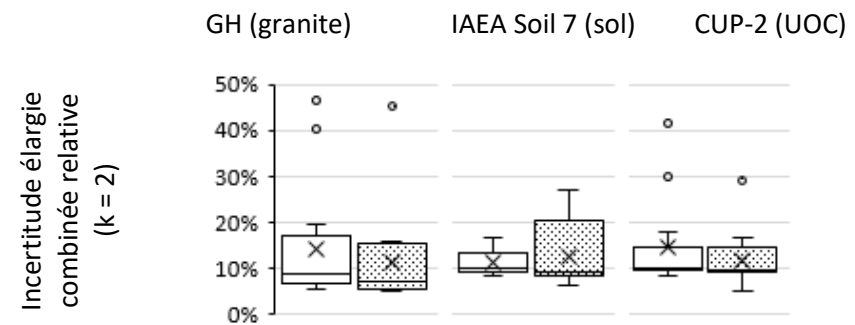
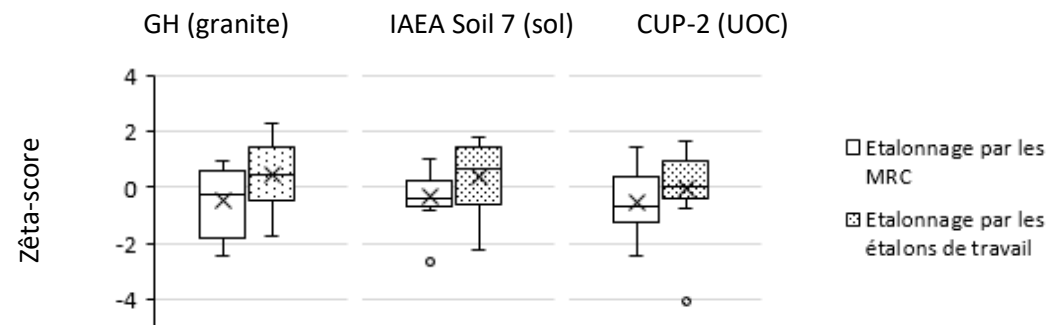
Les concentrations élémentaires mesurées avec les deux méthodes d'étalonnage pour les trois MRC sélectionnés (un granite, un sol et un concentré minier d'uranium) sont présentées dans le Tableau 51. Les écarts aux valeurs certifiées et les incertitudes relatives sont représentés sous forme graphique dans les Figure 42 et 43.

Tableau 51 : Concentrations mesurées (en µg/g) avec les deux types d'étalonnage et concentrations certifiées avec les incertitudes combinées élargies mesurées ou données par les certificats avec k = 2 ou intervalles de confiance de 95 %. Les valeurs entre parenthèses correspondent à des valeurs données à titre indicatif dans les certificats. Les résultats soulignés ont un zêta-score compris entre -3 et -2 ou compris entre +2 et +3, et en gras lorsque le zêta-score est inférieur à -3 ou supérieur à 3. Les concentrations obtenues pour le MRC CUP-2 par étalonnage avec les MRC sont décrites dans le chapitre 4 du manuscrit.

	GH (granite)			IAEA Soil 7 (sol)			CUP-2 (UOC)		
	Concentrations obtenues par étalonnage avec les MRC	Concentrations obtenues par étalonnage avec les étalons de travail	Concentrations certifiées	Concentrations obtenues par étalonnage avec les MRC	Concentrations obtenues par étalonnage avec les étalons de travail	Concentrations certifiées et intervalles de confiance à 95 %	Concentrations obtenues par étalonnage avec les MRC	Concentrations obtenues par étalonnage avec les étalons de travail	Concentrations certifiées ou de consensus [23]
Be	5,86 ± 0,37	3,91 ± 0,23	5,5 ± 0,8	1,14 ± 0,19	1,32 ± 0,13	- -	0,303 ± 0,033	< 0,54	0,27 ± 0,07
Sc	0,57 ± 0,23	0,65 ± 0,10	0,8 ± 0,5	8,9 ± 0,8	7,1 ± 0,6	8,3 [6,9 ; 9,0]	6,0 ± 0,6	5,25 ± 0,28	5,02 ± 0,54
V	3,0 ± 1,4	2,2 ± 1,0	5 ± 3	<u>94 ± 8</u>	66 ± 6	66 [59 ; 73]	614 ± 52	770 ± 110	671,58 ± 60,79
Cr	<u>7,2 ± 1,4</u>	3,2 ± 0,5	3 ± 1	72 ± 6	71 ± 6	60 [49 ; 74]	11 ± 2	24,2 ± 1,3	14,96 ± 1,84
Ga	24 ± 4	25 ± 4	23 ± 1,5	9,5 ± 1,3	11 ± 3	(10 [9 ; 13])	0,426 ± 0,046	< 0,4	0,38 ± 0,05
Sr	9,6 ± 0,8	8,1 ± 0,6	8,7 ± 0,8	102 ± 10	94 ± 6	108 [103 ; 114]	61 ± 6	56 ± 6	53,04 ± 5,34
Cs	3,2 ± 0,3	2,72 ± 0,20	2,5 ± 0,2	5,4 ± 0,7	5,0 ± 0,5	5,4 [4,9 ; 6,4]	1,04 ± 0,31	0,72 ± 0,12	0,97 ± 0,10
La	23,5 ± 1,9	<u>21,6 ± 1,1</u>	25 ± 1	30 ± 4	<u>23,9 ± 1,5</u>	28 [27 ; 29]	12 ± 5	19,3 ± 1,8	18,30 ± 5,34
Sm	8,3 ± 0,6	7,99 ± 0,44	9 ± 0,4	5,2 ± 0,5	4,4 ± 0,4	5,1 [4,8 ; 5,5]	10,3 ± 1,0	9,3 ± 0,9	9,35 ± 0,73
Eu	0,173 ± 0,019	0,0892 ± 0,0102	0,12 ± 0,02	1,16 ± 0,11	0,78 ± 0,07	1,0 [0,9 ; 1,3]	0,76 ± 0,08	0,72 ± 0,07	0,76 ± 0,06
Ho	2,70 ± 0,16	2,76 ± 0,18	2,9 ± 0,3	0,75 ± 0,09	1,0 ± 0,2	- -	4,0 ± 0,4	3,3 ± 0,3	3,30 ± 0,36
Lu	1,15 ± 0,08	1,18 ± 0,08	1,1 ± 0,15	0,333 ± 0,034	0,46 ± 0,10	(0,3 [0,1 ; 0,4])	<u>1,15 ± 0,11</u>	0,81 ± 0,08	0,83 ± 0,07
Th	84,5 ± 4,6	82,2 ± 4,3	87 ± 8	8,9 ± 0,9	6,7 ± 0,6	8,2 [6,5 ; 8,7]	2120 ± 190	1560 ± 150	1636,60 ± 183,63
U	22 ± 2	20,6 ± 1,1	18 ± 1	2,1 ± 0,3	1,8 ± 0,4	2,6 [2,2 ; 3,3]	Non mesuré		754200 ± 1700

Figure 42 : Boîtes de Tukey représentant les zêta-scores des concentrations mesurées. La croix correspond à la moyenne, les différents traits correspondent, de bas en haut au minimum, au premier quartile, à la médiane, au troisième quartile, puis au maximum.

Figure 43 : Boîtes de Tukey représentant les incertitudes élargies combinées relatives (k = 2) des concentrations mesurées. La croix correspond à la moyenne, les différents traits correspondent, de bas en haut, au minimum, au premier quartile, à la médiane, puis au troisième quartile, puis au maximum.



Pour les trois échantillons de matrices différentes analysés et les deux types d'étalonnage, les résultats présentés sont majoritairement en bon accord avec les valeurs certifiées.

La plupart des zêta-scores sont compris entre -2 et +2 pour les deux méthodes d'étalonnage. On n'observe pas de différence significative entre les résultats obtenus par les deux méthodes d'étalonnage. L'obtention de résultats satisfaisants pour les trois échantillons de matrices différentes est cohérente avec des observations précédentes. En effet, plusieurs études ont montré que l'analyse de perles de verre ne nécessite pas l'utilisation d'étalons de même matrice que les échantillons car les variations du fractionnement élémentaire entre matrices différentes sont faibles [24–26] (chapitre 4).

Les incertitudes combinées élargies relatives médianes sont d'environ 10 % pour les trois MRC échantillons quel que soit la méthode d'étalonnage. Les éventuels écarts entre les incertitudes calculées avec les deux méthodes sont peu perceptibles car les incertitudes sont globalement très élevées, essentiellement en raison des fluctuations des signaux des analytes et de l'étalon interne. Les erreurs dues aux fluctuations représentent la majorité de l'incertitude des résultats (plus de 60 %) (Figure 44). L'éventuelle diminution de l'incertitude apportée par l'étalonnage avec les étalons de travail à façon serait plus visible avec un instrument qui présente des cycles de mesure plus courts afin de mieux corriger des variations de sensibilité relative avec l'étalon interne ou d'enregistrer simultanément l'intégralité du spectre en masse (ICP-MS à temps de vol, ICP-MS quadripolaire).

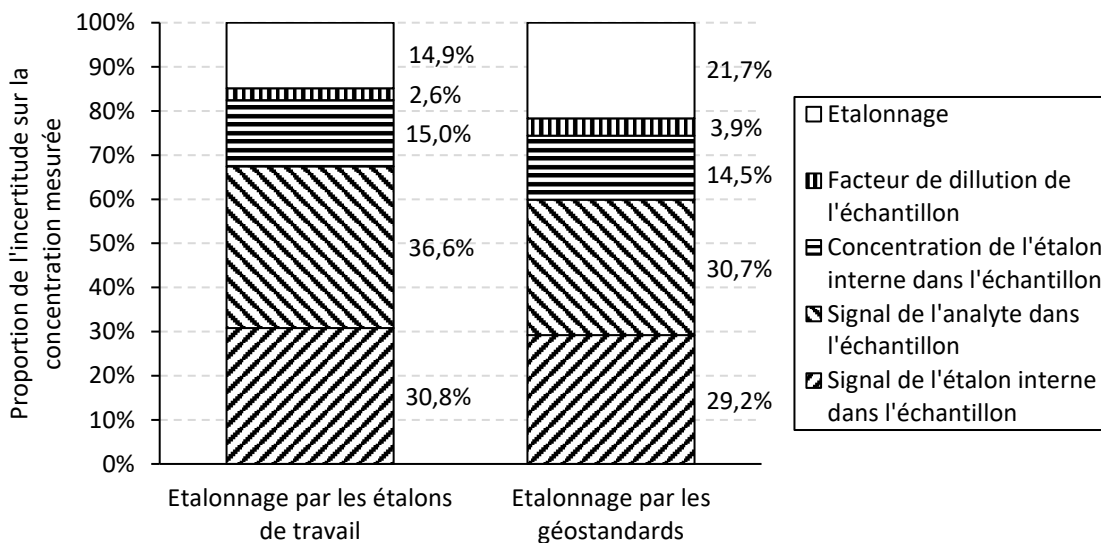


Figure 44 : Parts des différentes sources d'erreur dans l'incertitude des concentrations mesurées.

Il apparaît également que les coefficients de détermination des droites d'étalonnage sont globalement plus proches de 1 dans le cas des étalons à façon (médiane > 0,99 contre > 0,96 pour les étalonnages avec les géostandards). Des exemples de courbes d'étalonnage sont donnés dans la Figure 45. La part de l'erreur due à l'étalonnage dans l'incertitude totale est plus faible dans le cas des étalons de travail à façon (≈ 15 %) que pour les étalons MRC (≈ 22 %). Les plus faibles incertitudes relatives élargies (5 – 6 %) sont obtenues avec un étalonnage avec les étalons de travail alors que les incertitudes relatives élargies les plus élevées (30 – 47 %) sont obtenues avec l'utilisation de MRC en tant qu'étalons.

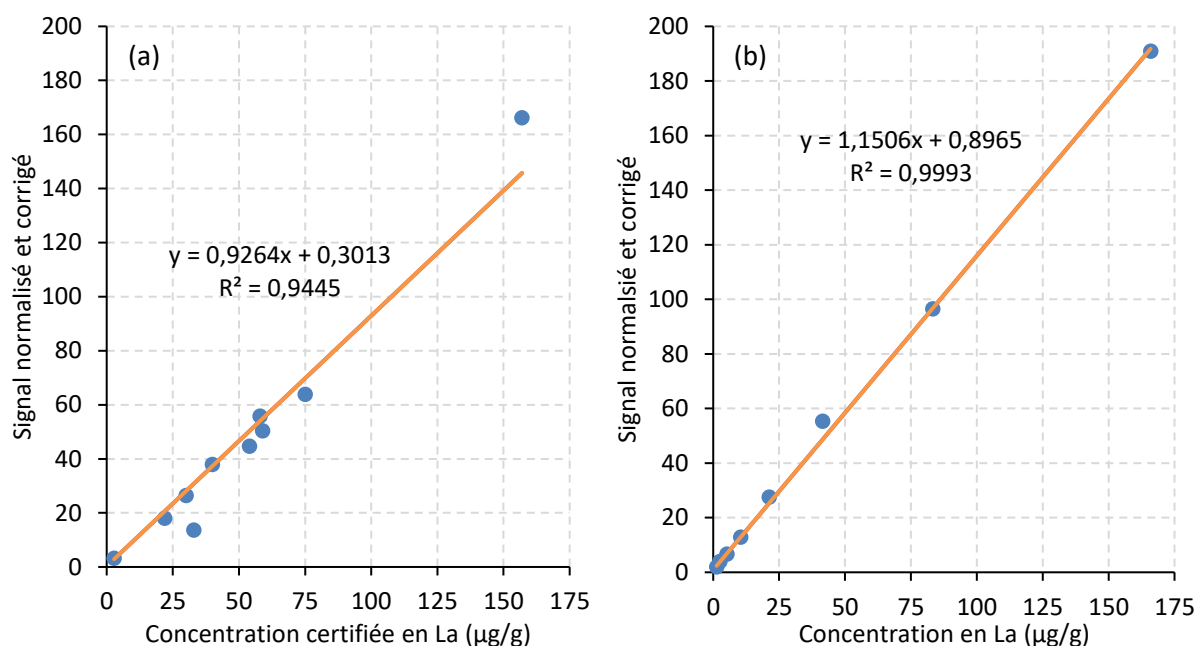


Figure 45 : Exemples de courbes d'étalonnage pour La avec (a) des géostandards et (b) des étalons à façons pour l'analyse de MRC GH.

5) Conclusions

La réalisation d'étalonnages par des étalons de travail préparés par fusion alcaline, pour l'analyse de poudres, par LA-ICP-MS permet l'obtention de résultats en accord avec les valeurs certifiées, et ce, pour les trois matrices étudiées (roche, sol, UOC), et pour un panel d'éléments variés (volatils, réfractaires, légers, lourds, etc.). Les performances ne sont pas significativement différentes de celles obtenues avec des matériaux de référence certifiés mis en forme également par fusion alcaline. Les incertitudes ne diminuent pas significativement, malgré des coefficients de détermination des droites plus proches de 1 comparé à l'utilisation de MRC en tant qu'étalons. En effet, dans le cas des analyses présentées, les fluctuations des signaux de l'analyte et de l'étalon interne représentent la source majoritaire des incertitudes. Les incertitudes combinées élargies relatives médianes calculées avec les deux méthodes d'étalonnage sont d'environ 10 % pour les trois échantillons analysés. Au vu de ces différentes observations, il est possible de s'affranchir de l'utilisation de MRC et d'étalons de même matrice que les échantillons (*matrix matching calibration*) pour analyser des matériaux sous forme de poudres par LA-ICP-MS, à condition de préparer les échantillons et les étalons de travail par fusion alcaline.

L'étude des étalons de travail à façon serait à compléter par l'analyse d'un plus grand nombre d'éléments afin de vérifier leur utilisation pour des concentrations plus variées, notamment, avec des éléments majeurs dont les concentrations sont susceptibles d'être en dehors des gammes d'étalonnage avec des MRC (concentrations de l'ordre du % ou plus). Il serait également intéressant de conduire cette étude pour des éléments dont les concentrations ne sont pas ou très rarement certifiées (Os, Ir, Re, etc.) afin de les quantifier. Il serait également important d'analyser d'autres matrices comme des métaux ou alliages métalliques et de vérifier la concordance des résultats avec les valeurs certifiées. Enfin, la reconduction de cette étude avec une instrumentation moins sensible aux variations de signaux (par exemple un ICP-MS à

temps de vol, un laser fs ou à plus faible longueur d'onde) devrait mettre davantage en évidence les performances liées à l'utilisation des étalons de travail à façon.

6) Remerciements

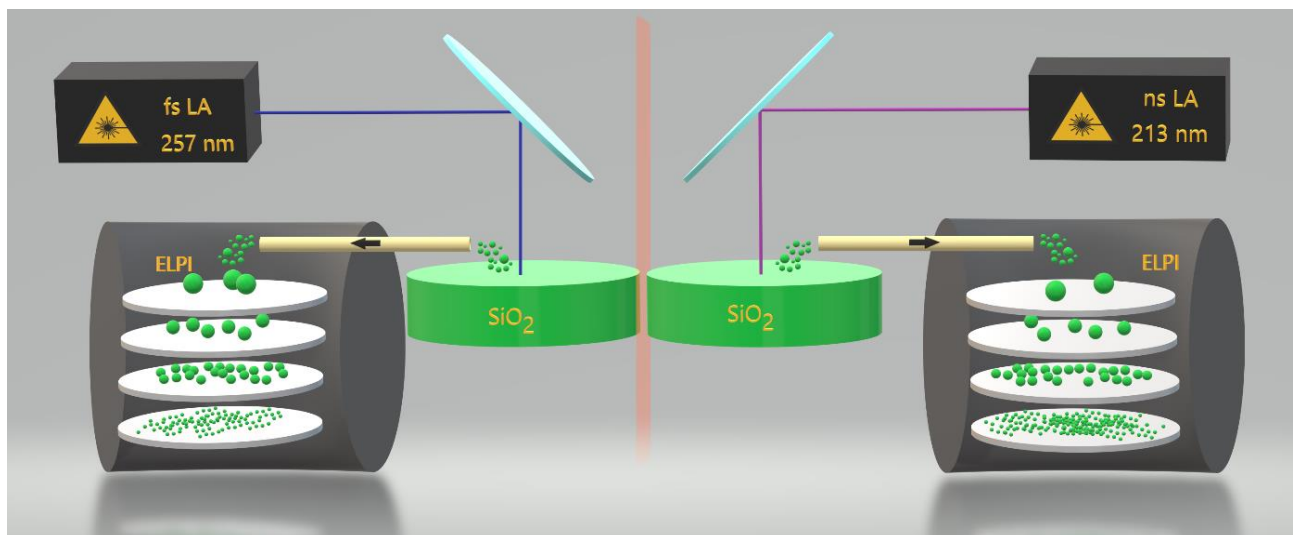
Ce travail a été réalisé avec le soutien financier d'une thèse de doctorat d'Orano Mining et du CEA/DAM/DIF. Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude à Mike Maury, Nicolas Durupt et Magali Celier (Orano Mining, CIME) pour le protocole de fusion alcaline, la formation sur le Katanax X-Fluxer X-600 et de leur accueil lors de la préparation des perles de verre.

7) Bibliographie

- [1] H. P. Longerich, S. E. Jackson, et D. Günther, « Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 11, n° 9, Art. n° 9, 1996, doi: 10.1039/JA9961100899.
- [2] P. R. D. Mason et W. J. Kraan, « Attenuation of spectral interferences during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) using an rf only collision and reaction cell », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 17, n° 8, p. 858-867, août 2002, doi: 10.1039/b202964b.
- [3] K. P. Jochum, B. Stoll, K. Herwig, et M. Willbold, « Validation of LA-ICP-MS trace element analysis of geological glasses using a new solid-state 193 nm Nd:YAG laser and matrix-matched calibration », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 2, p. 112-121, 2007, doi: 10.1039/B609547J.
- [4] N. Miliszkievicz, S. Walas, et A. Tobiasz, « Current approaches to calibration of LA-ICP-MS analysis », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 30, n° 2, p. 327-338, 2015, doi: 10.1039/C4JA00325J.
- [5] S. Zhang, M. He, Z. Yin, E. Zhu, W. Hang, et B. Huang, « Elemental fractionation and matrix effects in laser sampling based spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 31, n° 2, p. 358-382, 2016, doi: 10.1039/C5JA00273G.
- [6] W. Klemm et G. Bombach, « A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 370, n° 5, Art. n° 5, juill. 2001, doi: 10.1007/s002160100848.
- [7] C. E. de B. Pereira, N. Miekeley, G. Poupeau, et I. L. Küchler, « Determination of minor and trace elements in obsidian rock samples and archaeological artifacts by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using synthetic obsidian standards », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, n° 10, p. 1927-1940, oct. 2001, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00339-1.
- [8] I. Hubová, M. Holá, J. Pinkas, et V. Kanický, « Examination of sol-gel technique applicability for preparation of pellets for soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 10, Art. n° 10, 2007, doi: 10.1039/b701555k.
- [9] S. V. Jovanovic, T. Kell, J. El-Haddad, C. Cochrane, C. Drummond, et A. El-Jaby, « Trace analysis of uranium ore concentrates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for nuclear forensics », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 323, n° 2, Art. n° 2, févr. 2020, doi: 10.1007/s10967-019-06991-y.
- [10] M. Guillong, I. Horn, et 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.*, vol. 18, n° 10, Art. n° 10, 2003, doi: 10.1039/B305434A.
- [11] J. Koch et D. Günther, « Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements and remaining problems », *Anal Bioanal Chem*, vol. 387, n° 1, Art. n° 1, déc. 2006, doi: 10.1007/s00216-006-0918-z.
- [12] S. C. Jantzi et J. R. Almirall, « Elemental Analysis of Soils Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Multivariate Discrimination: Tape Mounting as an Alternative to Pellets for Small Forensic Transfer Specimens », *Appl Spectrosc*, vol. 68, n° 9, Art. n° 9, sept. 2014, doi: 10.1366/13-07351.
- [13] T. L. Spano, A. Simonetti, E. Balboni, C. Dorais, et P. C. Burns, « Trace element and U isotope analysis of uraninite and ore concentrate: Applications for nuclear forensic investigations », *Applied Geochemistry*, vol. 84, p. 277-285, sept. 2017, doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.07.003.

- [14] V. M. Neves, G. M. Heidrich, F. B. Hanzel, E. I. Muller, et V. L. Dressler, « Rare earth elements profile in a cultivated and non-cultivated soil determined by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry », *Chemosphere*, vol. 198, p. 409-416, mai 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.165.
- [15] Z. Yu, M. D. Norman, et P. Robinson, « Major and Trace Element Analysis of Silicate Rocks by XRF and Laser Ablation ICP-MS Using Lithium Borate Fused Glasses: Matrix Effects, Instrument Response and Results for International Reference Materials », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 27, n° 1, Art. n° 1, mars 2003, doi: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00713.x.
- [16] S. M. Eggins *et al.*, « A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation », *Chemical Geology*, vol. 134, n° 4, p. 311-326, janv. 1997, doi: 10.1016/S0009-2541(96)00100-3.
- [17] M. Petrelli, D. Perugini, G. Poli, et A. Peccerillo, « Graphite electrode lithium tetraborate fusion for trace element determination in bulk geological samples by laser ablation ICP-MS », *Microchim Acta*, vol. 158, n° 3-4, Art. n° 3-4, mai 2007, doi: 10.1007/s00604-006-0731-6.
- [18] Z. Chen, « Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 12, p. 1823-1828, 1999, doi: 10.1039/A903272J.
- [19] D. Günther, A. v. Quadt, R. Wirz, H. Cousin, et V. J. Dietrich, « Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li₂B₄O₇ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards », *Microchimica Acta*, vol. 136, n° 3-4, Art. n° 3-4, juin 2001, doi: 10.1007/s006040170038.
- [20] S. Wu, V. Karius, B. C. Schmidt, K. Simon, et G. Wörner, « Comparison of Ultrafine Powder Pellet and Flux-free Fusion Glass for Bulk Analysis of Granitoids by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry », *Geostand Geoanal Res*, vol. 42, n° 4, Art. n° 4, déc. 2018, doi: 10.1111/ggr.12230.
- [21] T. W. May et R. H. Wiedmeyer, « A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS », *Atomic Spectroscopy*, vol. 19, n° 5, p. 150-155, 1998, doi: 10.46770/AS.1998.05.002.
- [22] J.-M. Mermet, « Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n° 7, p. 509-523, juill. 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.05.007.
- [23] J. Denton *et al.*, « International Interlaboratory Compilation of Trace Element Concentrations in the CUP-2 Uranium Ore Concentrate Standard », LA-UR-21-25002, 1819366, août 2021. doi: 10.2172/1819366.
- [24] T. Trejos et J. R. Almirall, « Effect of Fractionation on the Forensic Elemental Analysis of Glass Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 5, p. 1236-1242, mars 2004, doi: 10.1021/ac0349330.
- [25] D. Figg et M. S. Kahr, « Elemental Fractionation of Glass Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Appl Spectrosc*, vol. 51, n° 8, Art. n° 8, août 1997, doi: 10.1366/0003702971941728.
- [26] D. J. Figg, J. B. Cross, et C. Brink, « More investigations into elemental fractionation resulting from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry on glass samples », *Applied Surface Science*, vol. 127-129, p. 287-291, mai 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00644-2.

Chapitre 6 : Comparaison de la distribution granulométrique des particules produites par ablation laser ns et fs de matériaux de référence géologiques pulvérulents préparés suivant quatre méthodes



I) Section introductive

1) Introduction, contexte et objectifs

La limitation du fractionnement élémentaire lors des mesures LA-ICP-MS est cruciale pour la réalisation de quantifications élémentaires justes. Le fractionnement élémentaire est principalement dû à l'atomisation partielle de particules de diamètre supérieur à une centaine de nm et non stœchiométriques par rapport au matériau ablaté. Il est donc important d'étudier la granulométrie des aérosols formés suite à l'ablation. De plus, la longueur d'onde et la durée d'impulsion du laser impactent le fractionnement élémentaire tel que décrit dans le chapitre 1. A cet effet, deux lasers ont été étudiées : un laser ns à 213 nm et un laser fs à 257 nm. Ces lasers ont été placés en amont d'un système ELPI (*Electrical Low Pressure Impactor*) permettant la séparation et la mesure directe des particules produites par l'ablation suivant leurs tailles.

2) Synthèse des résultats présentés dans la publication

Dans cette étude, des proportions plus importantes de particules de diamètre supérieur à 93 nm ont été obtenues avec le laser fs à 257 nm par rapport au laser ns à 213 nm, pour les géostandards préparés suivant les quatre méthodes de préparation. L'observation inverse a été faite dans le cas du verre NIST 612. Au vu de l'absorption des échantillons analysés aux longueurs d'onde des deux lasers, il apparaît que la proportion de particules de diamètre supérieur à 93 nm est liée à l'absorption des rayonnements laser par les échantillons, plus importante à 213 nm qu'à 257 nm. Cet effet serait ainsi prédominant par rapport à la durée d'impulsion du laser. Toutefois, dans le cas du laser fs, une formation d'agglomérats de petites particules est suspectée en raison de la forte fréquence utilisée (200 Hz). Il faut noter que l'agglomération de petites particules n'a pas d'effet sur le fractionnement élémentaire car les agglomérats sont dissociés dans le plasma.

Par ailleurs, de plus grands nombres de particules ont été détectés avec le laser ns par rapport au laser fs, ce qui est en accord avec la littérature [1]. Dans le cas du laser ns, l'ablation des matériaux préparés par pastillage produit davantage de particules, ce qui est cohérent avec les signaux plus intenses produits par l'ablation des pastilles par rapport aux perles de verre (chapitre 2).

3) Conclusions et perspectives

Les résultats de cette étude montrent que les proportions de petites particules dans l'aérosol engendré par l'ablation de matériaux silicatés, préparés suivant les quatre méthodes de préparation étudiées dans ce travail de thèse, sont plus élevées avec un laser ns à 213 nm qu'avec un laser fs à 257 nm. Ce phénomène serait dû à la plus forte absorption des échantillons à 213 nm qu'à 257 nm.

Il est important de préciser que des conditions d'ablations différentes ont été utilisées avec les deux lasers. Or, ces conditions impactent directement le fractionnement élémentaire. Ainsi, cette étude est à reproduire, mais également à compléter avec des mesures directes du fractionnement élémentaire avec les deux systèmes d'ablation laser étudiés. De plus, les fractions granulométriques collectées par l'ELPI pourraient être examinées par MEB/EDX afin d'étudier la géométrie des particules, vérifier la présence

d'agglomérats de particules, et étudier la composition en éléments majeurs des particules de taille différentes.

Enfin, il serait intéressant d'étudier d'autres lasers de durées d'impulsion (ps) et de longueurs d'ondes (193 nm, 1064 nm, etc.) diverses, mais également d'utiliser des conditions d'ablation variées afin de comparer ces résultats avec ceux déjà obtenus.

4) Bibliographie

- [1] P. K. Diwakar, S. S. Harilal, N. L. LaHaye, A. Hassanein, et P. Kulkarni, « The influence of laser pulse duration and energy on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and particle size distribution in NIR fs-LA-ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 28, n° 9, p. 1420, 2013, doi: 10.1039/c3ja50088h.

II) Projet de publication : Comparaison de la distribution en taille des fragments produits par ablation laser ns et fs de matériaux de référence géologiques pulvérulents préparés suivant quatre méthodes

Michaël Susset¹, Anne-Claire Humbert¹, Fabien Pointurier¹, Aurélie Diacre^{1,2}, Fanny Claverie³, Gaëlle Barbotin³, Christophe Pécheyran³

¹CEA, DAM, DIF, F-91297, Arpajon, France.

²Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), Unité Mixte de Recherche 8212 (CEA/CNRS/UVSQ), Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France.

³Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Avenue de l'Université, 64012 PAU cedex, France.

1) Introduction

Le phénomène de fractionnement élémentaire est bien connu et a été beaucoup étudié dans la communauté des analyses par couplage ablation laser – ICP-MS. De nombreuses publications ont décrit l'influence de plusieurs paramètres sur le fractionnement élémentaire, notamment pour les lasers ns, tels que la profondeur des cratères d'ablation [1–3], la longueur d'onde du laser [3–17], la fluence [2], [3], [16–27], la durée d'impulsion [2], [17], [20], [26–33] et la fréquence [2], [21], [34]. Il a déjà été montré que la réduction de la longueur d'onde des lasers ns participe à la formation de particules plus fines pour les matériaux silicatés [8], à un fractionnement élémentaire réduit [11] ou encore à l'obtention de meilleures performances quantitatives [10], [11].

Plusieurs auteurs ont montré que les causes de ce phénomène proviennent de la différence de volatilité des éléments [11], [35–39], de la différence des enthalpies de première et deuxième ionisations des éléments [5], [35], [40–42] et de la formation de particules de dimensions supérieures à une taille critique [43], [44]. Ainsi, une partie du fractionnement élémentaire dépend de la distribution des tailles des particules. La taille critique au-delà de laquelle se produit ce fractionnement élémentaire spécifique est la taille maximale des particules qui peuvent être dissociées et atomisées dans le plasma de l'ICP-MS. Ce fractionnement élémentaire se produit lorsque les particules de dimensions supérieures à la taille critique provenant de l'ablation d'un matériau composé de plusieurs éléments chimiques ayant des enthalpies de vaporisation différentes, ne sont pas totalement atomisées dans le plasma ICP : dans ce cas, les éléments chimiques qui ont des enthalpies de vaporisation plus faible sont préférentiellement extraits des particules alors que les éléments plus réfractaires se concentrent dans les particules résiduelles au cours de leur passage dans le plasma. La détermination de cette taille critique a fait l'objet de nombreuses études. Ainsi, Houk *et al.* [45] ont étudié les signaux produits par des nanoparticules d'yttrium en suspension dans une solution et injectées dans une source ICP. Nous considérons que les observations effectuées dans ces conditions peuvent être extrapolées au cas des particules solides qui parviennent dans la source ICP. Les auteurs ont constaté que les particules d'yttrium de diamètre supérieur à 100 nm ne sont pas totalement atomisées dans le plasma. Kuhn *et al.* [43] ont également montré que les particules de taille supérieure à 100 nm issus de l'ablation laser ($\lambda = 193$ et $\tau = 15$ ns ; $\lambda = 266$ nm et $\tau = 4$ ns) de laiton (alliage Cu-Zn) ne sont

pas totalement atomisées et ionisées dans le plasma. Dans ce cas, un fractionnement élémentaire est constaté. A cela, s'ajoute la concentration relative des éléments dans les particules qui peut varier en fonction de leur taille, l'étude de Kuhn ayant montré que le rapport Cu/Zn est plus élevé dans les particules de diamètre supérieur à 100 nm que dans les plus petites particules. Guillon et Günther [46] ont analysé les verres NIST 610 et 612 par LA-ICP-MS avec un laser ns ($\lambda = 266$ nm) et déterminé la distribution en taille des particules (huit gammes de taille). Ils ont conclu que la gamme de taille de particules qui produit des effets de matrice est celle supérieure à 1 – 1,5 μm . Cette conclusion est en accord avec celles de Halicz et al. [47] qui ont analysé des matériaux en suspension (*slurry*) par LA-ICP-AES et étudié les dimensions des particules avec deux granulomètres laser et un microscope électronique à balayage. La taille critique de fragments à partir de laquelle des écarts d'intensités significatifs par rapport aux solutions aqueuses dans l'ICP-AES sont observées est de 1,5 μm . Enfin, Kuhn et al. [48] ont montré que les lasers qui produisent des petits fragments (laser à 193 nm avec $\tau = 15$ ns contrairement à un laser 266 nm avec $\tau = 4$ ns) permettent de réaliser des quantifications par étalonnage avec des étalons de matrices différentes de celles des échantillons (*non-matrix matching calibration*) pour des matériaux silicatés.

Plusieurs études font apparaître que les lasers fs permettent de réduire le fractionnement élémentaire par rapport aux lasers à impulsions ns pour divers matériaux, par exemple du laiton ablaté avec des lasers ns et fs de même longueur d'onde (775 nm) [26] et des matériaux semi-conducteurs et non-conducteurs [28]. Cette réduction du fractionnement élémentaire résulte de la réduction des effets thermiques prépondérants avec les lasers ns. Diwakar et al. [49] ont comparé, par mesure avec un DMA (*Differential Mobility Analyzer*) combiné à un CPC (*Condensation Particle Counter*), les aérosols produits par ablation de laiton avec un laser de 800 nm et des durées d'impulsions de 40 fs, 450 fs, 700 fs et 1 ps. Ils ont observé que le nombre de particules détectées augmente avec la durée d'impulsion (jusqu'à 700 fs), mais que la distribution en taille des particules reste inchangée. Toutefois, ces conclusions ne sont pas extrapolables aux lasers ns, car les mécanismes d'ablation sont différents. En effet, l'ablation ns engendre des effets thermiques plus prononcés qu'en ablation fs. Glaus et al. [50] ont étudié, par SEM/EDX et STEM/EDX, les particules de différentes matrices (laiton, acier inoxydable, pyrite, galénite, zircon et verre multicomposant) avec des lasers fs de 265 et 795 nm et un laser ns de 193 nm. À l'inverse, les auteurs ont constaté que l'utilisation d'un laser fs n'améliore pas nécessairement l'analyse directe des échantillons solides de matrice non métallique en raison de la répartition inhomogène des éléments étudiés entre les différentes gammes de taille de particules. Ainsi, les auteurs ont montré que l'ablation de diverses matrices avec le laser ns – 193 nm forme majoritairement des agglomérats de fragments nanométriques et peu de particules sphériques volumineuses (entre 50 et 500 nm). Par contre, l'ablation laser fs – 265 et 795 nm conduit à la formation de davantage de fragments relativement volumineux en plus des agglomérats de fragments nanométriques déjà observés pour le laser ns, indépendamment de la matrice et de la longueur d'onde. De plus, des compositions élémentaires variables entre les différentes fractions granulométriques ont été observées pour différentes matrices (zircon, pyrite et laiton), uniquement dans le cas du laser fs. Ce phénomène, qui produit une partie du fractionnement élémentaire qui affecte les mesures par LA-ICP-MS, représente une limitation importante dans l'optique de quantifications avec des étalons dont la matrice diffère de celle des échantillons (*non-matrix matching calibration*). En effet, si les distributions des tailles de particules sont différentes entre les échantillons et les étalons, la partie du fractionnement élémentaire liée à la dissociation incomplète des particules dans le plasma ne sera pas corrigée de façon adéquate. Dans le cas de matériaux à faible température d'ébullition (laiton et pyrite), davantage de particules sphériques (formés par fusion ou condensation de vapeurs) sont observés après ablation par un laser ns. L'impact des

effets thermiques sur la granulométrie de l'aérosol dépend donc des propriétés physiques du matériau et de la durée d'impulsion du laser.

Il est connu que le fractionnement élémentaire a un impact important sur les analyses quantitatives par LA-ICP-MS. Or, ce phénomène dépend de la matrice des échantillons. L'utilisation d'étalons de matrice identique ou proche de celle des échantillons permet d'éviter ou de limiter les biais dus au fractionnement élémentaire. Cependant, il n'existe pas suffisamment de matériaux de référence certifiés en composition élémentaire pour couvrir l'ensemble des besoins des laboratoires. Ainsi, il est important de disposer d'une instrumentation, d'une méthode de préparation des échantillons et d'une méthodologie d'analyse qui permettent de réduire le fractionnement élémentaire, ou en tout cas les différences de fractionnement élémentaire entre les différentes matrices.

À cet égard, l'objectif de cette étude est de comparer la distribution granulométrique des particules produites par ablation ns-UV ($\tau = 4$ ns et $\lambda = 213$ nm) et fs-UV ($\tau = 400$ fs et $\lambda = 257$ nm) de matériaux géologiques de référence certifiés. Ces derniers ont été préparés selon quatre méthodes différentes : (1) mélange avec une colle puis pastillage, (2) mélange avec un liant organique puis pastillage, (3) procédé sol-gel puis pastillage, et (4) formation de perles de verre par fusion alcaline. Ainsi, les distributions de taille de fragments des aérosols issus des quatre méthodes de mise en forme de la matière sont comparées.

L'étude conduite présente néanmoins différentes limites. Les compositions élémentaires des fragments de différentes dimensions ne sont pas déterminées. Par conséquent, le fractionnement élémentaire induit par le processus d'ablation laser n'est pas pris en compte. Seul le fractionnement élémentaire qui pourrait résulter de la formation de particules de taille supérieure à la taille critique de dissociation dans le plasma mentionnée ci-dessus est étudié. Dans le cadre de cette étude, les paramètres instrumentaux utilisés sont différents pour les deux instruments (fluence, fréquence, taille de spot). Ces paramètres sont ceux qui sont utilisés pour des analyses quantitatives. Ils ont été optimisés pour d'obtenir des signaux les plus intenses et stables possibles pour les deux couplages LA-ICP-MS tout en limitant le fractionnement élémentaire.

2) Matériels et méthodes

a) Instrumentation

Deux systèmes d'ablation laser ont été mis en œuvre dans cette étude : un dispositif LA NWR 213 (ESI, Portland, Oregon, USA) ns-UV (213 nm) et la plateforme fs-UV (257 nm) « Lambda-3 » (Nexeya SA, Canejan, France). Les paramètres utilisés sont résumés dans le Tableau 52. Ces paramètres sont ceux habituellement utilisés lors des analyses effectuées avec les deux dispositifs. Ils ont été déterminés pour obtenir le maximum de signal, un fractionnement élémentaire limité (rapport U/Th proche de 1 pour les géostandards préparés) et un signal le plus stable possible (RSD le plus faible). Les surfaces ablatées avec les deux lasers sont identiques : il s'agit de lignes d'ablation de 0,5 mm × 0,1 mm. Il n'a pas été possible de fixer les mêmes paramètres analytiques pour les deux dispositifs d'ablation laser en raison de leurs caractéristiques intrinsèques. La plus petite taille de spot utilisée avec le laser fs (10 μ m contre 100 μ m avec le ns) a été compensée par une fréquence plus importante (200 Hz contre 20 Hz avec le ns). D'un point de vue mathématique, la surface échantillonnée par unité de temps est donc similaire pour les deux dispositifs d'ablation laser. Les énergies et fluences appliquées aux différentes préparations ne sont pas identiques,

mais les écarts restent limités, avec au maximum un facteur 2 entre les énergies ou fluences les plus élevées et les plus faibles.

Tableau 52 : Paramètres des systèmes d'ablation laser.

	NWR 213	Lambda-3
Durée d'impulsion	4 ns	400 fs
Longueur d'onde	213 nm	257 nm
Fréquence	20 Hz	200 Hz
Taille du faisceau au plan focal	100 µm	10 µm*
Énergie	1,17, 1,10, 1,02 et 0,86 mJ**	7 ; 5 ; 6 et 3,6 µJ**
Fluence	15, 14, 13 et 11 J/cm ² **	8,9 ; 6,4 ; 7,6 et 4,6 J/cm ² **
Vitesse de balayage de la ligne	10 µm/s	Vitesse du plateau : 5 µm/s Vitesse de balayage du scanner : 2 mm/s
Débits de gaz	He : 0,5 L/min	He : 0,5 L/min N ₂ : 12 mL/min

* : mouvement de balayage rapide du faisceau laser de 10 µm de diamètre actionné par deux miroirs galvanométriques pour obtenir une largeur d'ablation de 100 µm.

** : respectivement pour les perles de verre, le mélange avec une colle, le procédé sol-gel et le mélange avec un liant organique.

Pour déterminer les distributions de taille des particules, un ELPI™ (*Electrical Low Pressure Impactor*, ou impacteur électronique en cascade en français) (Dekati, Kangasala, Finlande) a été utilisé (Figure 46). Cet instrument permet la détection de particules de diamètre aérodynamique équivalent allant de 7 nm à 10 µm répartis suivant 12 plateaux (7-28 nm, 28-55 nm, 55-93 nm, 93-156 nm, 156-262 nm, 262-383 nm, 383-614 nm, 614-949 nm, 949 nm-1,6 µm, 1,6-2,39 µm, 2,39-4 µm, 4-9,92 µm). Trois répétitions de mesure ont été réalisées pour chaque pastille et perle de verre.

Un granulomètre laser, Mastersizer® (Malvern Panalytical, Royaume-Uni) a été utilisé pour mesurer la distribution en taille des particules constitutives des matériaux géologiques étudiés, entre 0,01 et 3500 µm. Cinq répétitions de mesure ont été faites pour chaque préparation.

Un spectrophotomètre UV-vis (« Evolution 300 », Thermo Fischer Scientific, Bremen, Allemagne) a également été utilisé pour mesurer l'absorbance de différents matériaux aux longueurs d'onde des lasers. La gamme analysée va de 190 à 300 nm avec une vitesse de balayage de 120 nm/min, une résolution de 1 nm et une largeur de bande de 1 nm. Chaque matériau a été analysé trois fois.

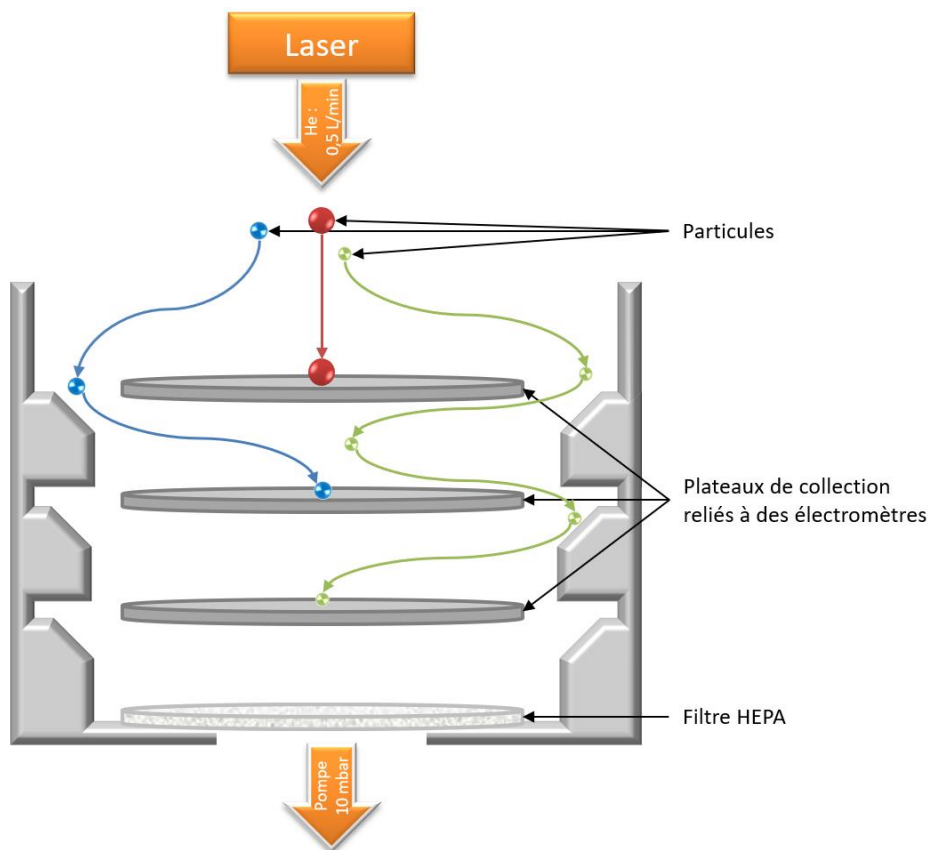


Figure 46 : Schéma de principe de l'ELPI™

b) Matériaux de référence certifiés

Quatre CRM de matrices différentes ont été étudiés : un de matrice verre et trois matériaux de référence géologiques certifiés d'origines différentes, appelés « géostandards ». Ces derniers sont : (1) GS-N, un granite (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS, France), (2) NCS DC73301, une roche dont la nature exacte n'est pas précisée (China National Analysis Center for Iron and Steel, Chine), (3) ZW-C, une zinnwaldite (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS, France). Le verre analysé est un NIST 612 (National Institute of Standards & Technology, USA).

c) Paramètres d'acquisition et sélection des données

Trois lignes d'ablation ont été réalisées sur chaque préparation par chacun des deux lasers. 90 acquisitions de 1 s ont été réalisées avec l'ELPI. Cependant, seuls 60 points de mesure sur 90 ont été sélectionnés. Les 30 premiers points correspondent au début de l'ablation et ont été écartés. En effet, en raison du chauffage de l'échantillon par le laser ns, les propriétés optiques de l'échantillon changent au début de l'ablation. Des

exemples de courbes de profil ELPI sont données dans la Figure 47. Les trois mesures pour chaque matériau et chaque laser ont été moyennées.

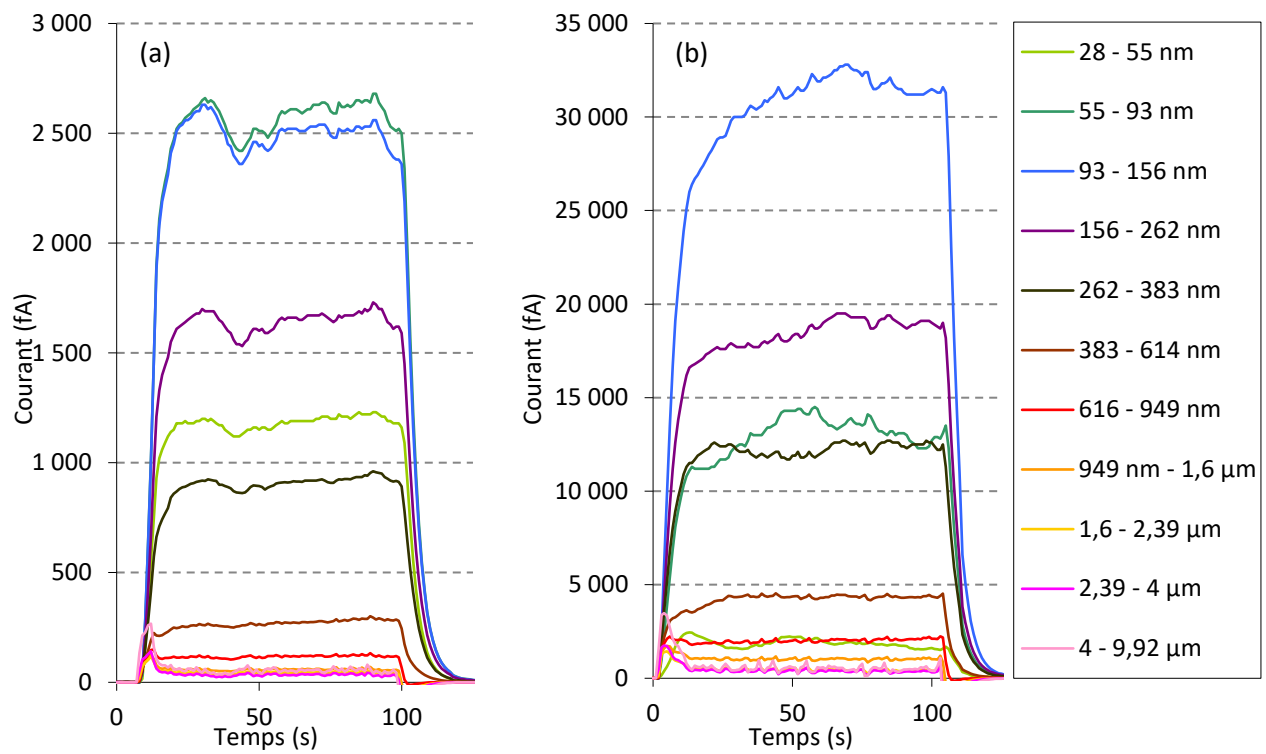


Figure 47 : Exemple de profils de courbes ELPI pour le verre NIST 612 avec (a) le laser fs et (b) le laser fs.

d) Méthodes de préparation de l'échantillon

Les méthodes de préparation des échantillons considérées dans cette publication ont été décrites dans un autre article (chapitre 2). Elles sont brièvement résumées dans ce paragraphe.

i) Préparation par mélange avec une colle (MixGlue)

Pour cette méthode de préparation, inspirée de l'étude de Klemm et Bombach [51], l'échantillon a été mélangé avec une colle liquide (méthacrylate de méthyle) et du nitrate d'ammonium. Une fois le mélange séché, une pastille de 6 mm de diamètre est formée en appliquant une pression de 4 T.

ii) Préparation par pastillage avec un liant organique (VanBind)

L'acide vanillique [52] est utilisé comme liant pour cette méthode de préparation. L'échantillon et l'acide vanillique sont mélangés puis le mélange est comprimé pour former des pastilles de 5 mm de diamètre en appliquant une pression de 2 T.

iii) Préparation par procédé sol-gel (SolGel)

Cette méthode, inspirée de l'étude de Hubová *et al.* [53], utilise un processus de gélification. Le tétraéthoxysilane, après mélange à l'échantillon, est hydrolysé et condensé. Une fois le mélange séché, des pastilles de 6 mm de diamètre sont formées sous 4 T de pression.

iv) Préparation de perles de verre (GlassB)

La dernière méthode de préparation étudiée est basée sur le mélange de l'échantillon avec un mélange de fondants (métaborate et tétraborate de lithium). Le mélange est fondu à 1055 °C et forme des perles de verre une fois refroidi.

3) Résultats

a) Granulométrie laser

La distribution des tailles des particules minérales constitutives des géostandards a été déterminée avant et après le mélange mécanique avec des matériaux en PTFE (bol de broyage et billes) ou des matériaux en WC. Les résultats sont présentés dans le Tableau 53. Des indices d_{10} , d_{50} and d_{90} (représentant les diamètres équivalents au premier, cinquième et neuvième déciles) similaires sont obtenus avant et après mélange avec du matériel en PTFE (même amplitude). De plus, les tailles des particules constitutives des trois géostandards sont du même ordre de grandeur. Dans le cas du broyage avec du matériel en WC, les indices d_{90} sont paradoxalement supérieurs à ceux obtenus par broyage avec des matériaux en PTFE.

Tableau 53 : d_{10} , d_{50} et d_{90} (n = 5) des géostandards analysés sans broyage et avec 10 minutes de broyage avec du matériel en PTFE ou en WC. L'incertitude représentée correspond à l'écart-type de répétabilité de mesure.

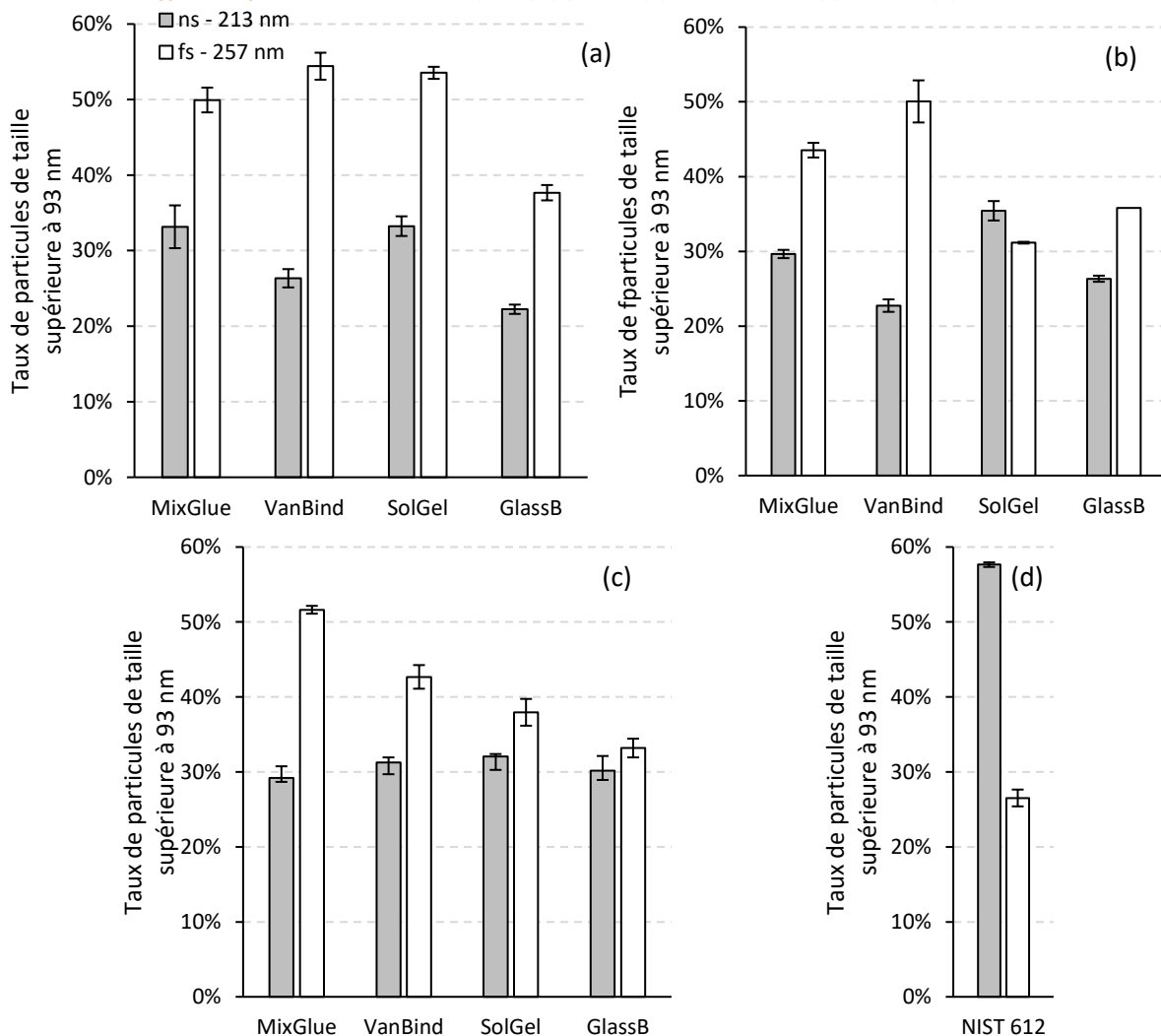
	Sans mélange			10 minutes de mélange avec du matériel en PTFE			10 minutes de mélange avec du matériel en WC		
	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
GS-N	$2,04 \pm 0,15$	16 ± 4	100 ± 30	$1,553 \pm 0,028$	$11,2 \pm 0,6$	$48,4 \pm 2,6$	$1,645 \pm 0,033$	$12,4 \pm 0,7$	151 ± 14
NCS DC73301	$1,626 \pm 0,027$	$8,25 \pm 0,43$	58 ± 7	$1,699 \pm 0,036$	$12,0 \pm 0,6$	$52,8 \pm 2,7$	$1,651 \pm 0,039$	$10,3 \pm 0,7$	134 ± 21
ZW-C	$3,314 \pm 0,005$	$12,72 \pm 0,03$	$40,51 \pm 0,12$	$3,198 \pm 0,014$	$12,02 \pm 0,19$	$41,6 \pm 0,9$	$3,26 \pm 0,07$	$15,6 \pm 0,8$	62 ± 7

b) Mesures par ELPI et distribution de la taille des aérosols produits par ablation laser

i) Comparaison laser ns et laser fs

Afin de simplifier la présentation des résultats de mesure effectuées avec l'ELPI, seuls deux groupes de tailles de particules sont retenus : celles supérieures et inférieures à 93 nm. Ce diamètre est proche du seuil de 100 µm au-delà duquel des nanoparticules d'yttrium en suspension ne sont pas complètement atomisées dans le plasma dans Houk *et al.* [45]. Cela correspond également au seuil de séparation entre le troisième et le quatrième plateau de l'ELPI. Les pourcentages de particules de taille supérieure à 93 nm pour les deux lasers sont présentés dans la Figure 48 pour toutes les méthodes de préparation des trois géostandards et pour le verre NIST 612. Les histogrammes détaillés sont donnés dans les Informations Supplémentaires 1.

Figure 48 : Pourcentages de particules de diamètre aérodynamique équivalent supérieurs à 93 nm (n = 3) pour les trois géostandards préparés par quatre méthodes de préparation d'échantillons et pour le verre NIST 612. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type de répétabilité des mesures (n = 3). (a) GS-N, (b) NCS DC73301, (c) ZW-C et (d) NIST 612.



Les résultats montrent qu'un pourcentage plus élevé de particules dites « larges » (d'un diamètre supérieur à 93 nm) est obtenu par ablation des géostandards, quelle que soit la méthode de préparation, avec le laser fs à 257 nm. Dans le cas du verre NIST 612, la tendance inverse est observée. Dans le cas de l'ablation ns – 213 nm, les proportions de particules larges sont relativement homogènes entre méthodes de préparation

et les différents MRC (Tableau 54). Cela est moins le cas pour l'ablation fs – 257 nm : les proportions de particules larges varient davantage d'un géostandard à l'autre, notamment pour la méthode SolGel, et d'une méthode de préparation à l'autre. Dans le cas du laser fs, aucune tendance n'est observée entre les trois méthodes de préparation par pastillage. Des proportions plus faibles de fragments « larges » sont systématiquement mesurées pour les perles de verre. Pour le laser ns, les méthodes VanBind et GlassB permettent l'obtention de plus faibles proportions de fragments larges.

Tableau 54 : Moyennes et écarts-types des proportions de particules larges obtenus pour les 3 MRC analysés et pour les quatre méthodes de préparation.

	MixGlue	VanBind	SolGel	GlassB
ns - 213 nm	30,7 ± 2,2 %	26,8 ± 4,3 %	33,6 ± 1,7 %	26,3 ± 4,0 %
fs - 257 nm	48,4 ± 4,3 %	49,1 ± 5,9 %	40,9 ± 11,5 %	35,6 ± 2,3 %

Le Tableau 55 résume le nombre total de particules mesurées par ELPI. Dans tous les cas, un plus grand nombre de particules est détecté avec le laser ns qu'avec le laser fs. Dans le cas du verre NIST 612, plus de 6 fois plus de particules sont détectées avec le laser ns qu'avec le laser fs. Dans le cas des géostandards préparés suivant les quatre méthodes de préparation, ce facteur est compris entre 7,7 et 27. Dans le cas des ablations ns, les nombres de particules détectées pour les perles de verre (méthode GlassB) est systématiquement inférieur (au maximum d'un facteur 2) par rapport aux nombres de particules détectés pour les pastilles. Pour ces dernières, aucune tendance n'a été constatée entre les trois méthodes de préparation (MixGlue, VanBind, SolGel).

Tableau 55 : Nombre moyen de particules détectées (n = 3) pour les différents matériaux analysés.

	GS-N				NCS DC73301				ZW-C				NIST 612
	MixGlue	VanBind	SolGel	GlassB	MixGlue	VanBind	SolGel	GlassB	MixGlue	VanBind	SolGel	GlassB	-
ns – 213 nm	$5,8 \times 10^6$	$5,5 \times 10^6$	$5,6 \times 10^6$	$4,2 \times 10^6$	$4,2 \times 10^6$	$4,6 \times 10^6$	$4,8 \times 10^6$	$2,4 \times 10^6$	$5,5 \times 10^6$	$4,9 \times 10^6$	$5,2 \times 10^6$	$4,9 \times 10^6$	$3,2 \times 10^6$
fs – 257 nm	$2,6 \times 10^5$	$5,3 \times 10^5$	$4,6 \times 10^5$	$2,3 \times 10^5$	$2,7 \times 10^5$	$5,9 \times 10^5$	$5,2 \times 10^5$	$2,7 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$	$5,3 \times 10^5$	$4,5 \times 10^5$	$3,7 \times 10^5$	$5,1 \times 10^5$

ii) Comparaison de deux matériaux de broyage – laser ns

Afin d'étudier l'influence du broyage sur la granulométrie de l'aérosol produit par le laser ns, les proportions de particules dites « larges » pour les trois géostandards préparés suivant les trois méthodes par pastillage et broyés avec les deux types de matériaux sont présentées dans le Tableau 56. Les données n'ont pas été acquises dans le cas du laser fs-257 ns.

Tableau 56 : Moyennes et écarts-types des proportions de particules larges obtenues pour les trois MRC analysés et pour les trois méthodes de préparation par pastillage dans le cas de l'ablation par le laser ns.

	GS-N			NCS DC73301			ZW-C		
	MixGlue	VanBind	SolGel	MixGlue	VanBind	SolGel	MixGlue	VanBind	SolGel
PTFE	33,2 ± 2,8 %	26,3 ± 1,2 %	33,2 ± 1,3 %	29,6 ± 0,6 %	22,7 ± 0,8 %	35,4 ± 1,3 %	29,2 ± 1,6 %	31,3 ± 0,7 %	32,1 ± 0,3 %
WC	32,4 ± 1,7 %	22,0 ± 0,6 %	24,8 ± 4,0 %	28,9 ± 0,7 %	18,4 ± 0,4 %	23,7 ± 0,7 %	35,7 ± 2,0 %	30,4 ± 0,5 %	27,4 ± 0,7 %

D'après les résultats, des proportions plus faibles de particules de tailles supérieures à 93 nm sont obtenues lorsque le broyage est réalisé avec le matériau le plus dur (i.e., du carbure de tungstène) pour les méthodes VanBind et SolGel, mais pas dans le cas de la méthode MixGlue.

c) Spectrophotométrie UV-vis

Les rapports d'absorbance entre les longueurs d'onde 213 nm et 257 nm, appelés R(A), ont été estimés par spectrophotométrie UV pour les matrices des préparations (fondants ou liants) et le verre NIST 612. D'après les mesures, le liant des préparations sol-gel (tétraéthoxysilane hydrolysé puis condensé) absorbe très peu aux longueurs d'onde étudiées. Comme la composition élémentaire des géostandards a également un impact sur l'absorption des faisceaux laser par la préparation, les rapports d'absorbance de certains composants majeurs des géostandards (Al₂O₃, CaO, F, FeO, Fe₂O₃, MgO, MnO, SiO₂, TiO₂) ont été calculés à partir des spectres d'absorbance UV trouvés dans la littérature. Les rapports d'absorbance sont présentés dans le Tableau 57. L'acide vanillique pur a été dilué dans de l'eau distillée à cause de son fort coefficient d'absorption ($\epsilon = 22900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [52]).

Tableau 57 : Rapports d'absorbance entre 213 et 257 nm pour divers matériaux.

	NIST 612	Méthacrylate de méthyle (MixGlue)	Acide vanillique à $4,4 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans de l'eau distillée (VanBind)	Fondants des perles de verre (GlassB)	Al ₂ O ₃ [54]	CaO [55]	F [56] (spectre de F ₂)	FeO [57]	Fe ₂ O ₃ [58]	MgO [59]	MnO [60]	SiO ₂ [61]	TiO ₂ [62]
R(A)	0,79	1,04	1,82	1,56	2,15	0,64	0,18	1,15	1,23	2,34	1,31	3,91	0,91

Les résultats montrent que les matrices utilisées dans les protocoles VanBind et GlassB absorbent davantage à 213 qu'à 257 nm. De plus, le composé majoritaire des géostandards, la silice (65,80 % dans GS-N, 72,83 % dans NCS DC73301 et 54,00 % dans ZW-C selon leurs certificats), présente une absorbance presque quatre fois plus élevée à 213 qu'à 257 nm.

4) Discussion

La Figure 48 montre des disparités notables entre les pourcentages de particules de dimension supérieure à 93 nm des géostandards préparés par pastillage et ablatés par le laser fs à 257 nm. Par exemple, ce pourcentage varie entre 31,2 et 53,5 % pour les préparations SolGel, bien que les particules minérales qui constituent les trois matrices géologiques aient des dimensions assez proches d'après les mesures granulométriques (Tableau 53). Ainsi, un facteur autre que la granulométrie des géostandards a un impact sur la proportion de particules larges dans l'aérosol formé après ablation. Pour les perles de verre, aucune distinction n'est constatée entre les trois géostandards, ce qui est probablement dû à la forte dilution par les fondants (proportion massique de géostandard $\approx 8,5$ % dans les perles de verre contre plus de 50 % dans les pastilles). Dans le cas des pastilles, les proportions de particules larges varient davantage d'un géostandard à l'autre, surtout dans le cas de l'ablation fs – 257 nm. Ceci suggère une plus forte dépendance par rapport à la matrice dans le cas de l'ablation fs – 257 nm par rapport à l'ablation ns – 213 nm. Le fait que le nombre de particules détectées diminue avec la durée d'impulsion (Tableau 55) est cohérent avec la

littérature [49], cependant les dispositifs laser étant tellement différents en termes de conditions opératoires (fréquence, mouvement du faisceau, cellule d'ablation, etc.) qu'il est difficile d'en tirer quelque conclusion. Le volume d'ablation (via la profondeur d'ablation) n'a pas été mesuré, mais il aurait certainement été instructif pour établir une comparaison entre ces deux régimes impulsionsnels. En effet, la taille des particules diminue plus la profondeur augmente.

Le plus faible nombre de particules détecté avec les perles de verre est cohérent avec les observations du chapitre 2. En effet, nous avons observé qu'une plus faible sensibilité relative était mesurée par LA-ICP-MS dans le cas des perles de verre par rapport aux pastilles. Étant donné que moins de particules sont transmises au plasma, le signal détecté est donc plus faible. Il est important de préciser que cette approximation se base sur le nombre de particules. Idéalement, la masse totale de particules doit être utilisée mais cette information n'est pas connue avec les expérimentations conduites. Dans le cas des pastilles, nous avons également observé que la sensibilité relative était plus importante pour la méthode VanBind que pour les autres méthodes de préparation. Or, le nombre de particules détectées pour cette méthode est similaire aux deux autres méthodes par pastillage, et ce, pour les trois MRC. La proportion de particules de dimensions supérieures à 93 nm dans l'aérosol issu de l'ablation est plus faible pour les préparations VanBind que pour les préparations MixGlue et SolGel. Nous pouvons donc supposer que le nombre de particules incomplètement dissociées dans le plasma est le plus faible dans le cas des préparations VanBind. Or, les particules les plus volumineuses, bien qu'étant moins nombreuses, représentent la quasi-totalité de la masse de l'aérosol. La dissociation incomplète d'une plus faible proportion de ces particules très volumineuses (plusieurs centaines de nm, peut-être plus qu'un μm) expliquerait le gain de sensibilité de la méthode VanBind.

Le fait que des aérosols comportant une moindre proportion de particules de dimension supérieure à 93 nm soient obtenus pour des préparations après broyage avec des matériaux plus durs ne semble pas cohérent avec les mesures faites par granulométrie laser. Ces données suggèrent que les indices granulométriques (d_{10} , d_{50} et d_{90}), ne sont pas suffisants afin d'attester de l'efficacité du broyage dans le cadre d'analyses par LA-ICP-MS ou LA-ICP-AES. L'obtention de d_{90} plus élevés dans le cas du broyage avec des matériaux en WC résulterait d'une agglomération de particules due à l'échauffement de l'échantillon au cours des 10 minutes de broyage.

Comme évoqué précédemment, l'aérosol issu de l'ablation fs à 257 nm du NIST 612 comporte moins de particules dites « larges » que celui produit par ablation ns à 213 nm. Or, le NIST 612 absorbe davantage à 257 nm, contrairement aux géostandards mis en forme avec les quatre méthodes de préparation. En effet, nous avons observé que les perles de verre et les pastilles préparées avec de l'acide vanillique ont des matrices qui absorbent davantage à 213 qu'à 257 nm. Le cas des deux autres types de pastilles (sol-gel et mélange avec une colle) est un peu plus complexe, car aucune différence d'absorption des matières liantes n'a été constatée entre les deux longueurs d'onde. Cependant, certains composants majeurs des géostandards (FeO, Fe₂O₃, MgO, MnO), outre la silice qui est le constituant majeur de ces matériaux, absorbent davantage à 213 nm.

Ceci nous permet de supposer que les pastilles, quel que soit le liant utilisé, et les perles de verre analysées absorbent plus à 213 qu'à 257 nm. Ainsi, l'absorption du laser par l'échantillon favorise une diminution de la proportion de particules de dimension supérieure à environ 100 nm, dont l'effet sur le fractionnement élémentaire qui se produit au sein du plasma n'est vraisemblablement pas négligeable. Il est important de

préciser que cette conclusion n'est valable que pour les matériaux et équipements utilisés dans cette étude. Cette tendance est cohérente avec le fait que la diminution de la longueur d'onde du laser est propice à la réduction du fractionnement élémentaire, qui peut être, au moins en partie, associé à une diminution de la fraction des fragments de diamètres supérieurs à 100 nm.

D'ailleurs, quelques auteurs ont observé que l'ablation fs, dans certaines conditions seulement (fluences élevées, et matériaux analysés à température de fusion élevée), peut créer des particules plus grosses que ceux des ablations ns. Ainsi, Ali *et al.* [63] ont ablaté des cellules photovoltaïques, principalement constituées de silice, avec un laser ns ($\tau = 38$ ns, $\lambda = 532$ nm) et un laser fs ($\tau = 480$ fs, $\lambda = 515$ nm). Le rapport d'absorbance à 515 et 532 nm de la silice est de seulement 1,083 (estimé à partir de [64]). Les observations des auteurs ne sont donc pas expliquées par l'absorption du faisceau laser par les échantillons au regard du faible écart d'absorption entre les deux longueurs d'onde étudiées. Les auteurs ont constaté que deux régimes d'ablation fs différents se produisaient : un régime dit « *fs gentle* » pour des fluences inférieures à ≈ 1 J/cm² et un régime dit « *fs strong* » pour des fluences supérieures à ce seuil (également observé par Mannion *et al.* [65] pour l'analyse de métaux). Ces deux régimes n'ont pas été observés pour le laser ns dans la gamme de fluence étudiée (de 6,8 à 22,5 J/cm²). Cependant, les auteurs ont observé par microscopie électronique à balayage (MEB) des impacts de dimensions supérieures à 100 nm sur des surfaces périphériques aux cratères d'ablations lors de l'utilisation du laser fs en régime « *fs strong* » (à 3,93 J/cm²). Ces dommages pourraient être dus à différents facteurs : la génération d'ondes de choc à court intervalle de temps [66], un échauffement et des dégâts globaux dus aux collisions électroniques rapides à forte fluence [65], et les pressions très élevées induites par le laser [67], [68]. De tels dommages n'ont pas été observés dans le cas du laser ns, même avec une fluence élevée (22,57 J/cm²). Ainsi, cette étude suggère que pour ces matériaux et avec les lasers utilisés l'ablation fs avec des fluences élevées produit des particules plus volumineuses que l'ablation en régime ns au vu de la plus grande taille des dégâts observés à la surface des échantillons.

De même, des particules de diamètre équivalent important (jusqu'à 500 nm) produits par ablation avec deux lasers fs ($\tau = 150$ fs, $\lambda = 265$ et 795 nm) d'un silicate (NIST 1412, National Institute of Standards & Technology, USA), ont été observés par SEM/EDX et STEM/EDX par Glaus *et al.* [50]. De tels fragments n'ont pas été observés lorsque l'ablation est effectuée avec un laser ns ($\tau = 15$ ns, $\lambda = 193$ nm). Il convient de noter que les fluences utilisées par Glaus *et al.* [50] correspondent à un régime d'ablation « *fs strong* » (fluence : ≈ 5 -10 J/cm²). Toutefois, les fragments volumineux n'ont pas été observés avec les lasers fs pour d'autres matrices (laiton et pyrite) dont le point de fusion est plus faible. Dans le cas de notre étude, les fluences utilisées avec le laser fs (de 4,6 à 8,9 J/cm²) correspondent au régime « *fs strong* ». Comme dans l'étude de Glaus *et al.* [50], des proportions de particules fines plus importantes sont obtenues avec le laser ns plutôt qu'avec le laser fs pour des matériaux silicatés, ce qui est cohérent avec les observations des deux études précédemment citées.

Le raisonnement ci-dessus présente une limitation importante : la distribution des fragments dits « larges » (diamètre supérieur à 93 nm) n'est pas connue avec précision. Or, les « très grosses particules (quelques centaines de nm, voire un ou plusieurs μ m), dont les tailles sont très supérieures au seuil critique de dissociation dans le plasma, représentent vraisemblablement, même s'ils sont très peu nombreux, la plus grande partie de la masse de l'aérosol et donc, de la proportion de signal analysé par ICP-MS. Plus les fragments sont volumineux, plus ils produiront de fractionnement élémentaire si leur composition n'est pas représentative de celle de l'échantillon. Il faudrait connaître avec suffisamment de précision et

comparer les nombres de particules collectées dans les gammes de taille les plus élevées de l'ELPI pour les différents régimes d'ablation et les différentes préparations. Idéalement, il faudrait aussi convertir en masses les particules qui impactent sur les plateaux de l'ELPI. Toutefois, les gammes de taille détectées par les différents plateaux de l'ELPI utilisés sont trop larges. Ainsi, il n'est pas possible d'estimer, même en ordre de grandeur, les masses des particules qui impactent sur différents plateaux. Par exemple, pour le plateau détectant les fragments les plus imposants (de 4 à 9,92 μm de diamètre), le volume théorique de chaque fragment détecté est compris entre 34 et 511 μm^3 (en considérant des fragments sphériques).

De plus, il serait important de déterminer avec exactitude l'absorption des deux lasers utilisés par les différentes préparations afin de présenter des résultats plus quantitatifs. Enfin, il convient de signaler qu'une seule expérimentation a été réalisée avec l'ELPI et chaque dispositif d'ablation laser. Il serait donc judicieux de réaliser d'autres campagnes de mesures afin d'en étudier la reproductibilité et de consolider les conclusions de l'étude. Par ailleurs, certains dysfonctionnements du ELPI ont été observés au moment de la campagne de mesure : les plateaux inférieur (7 nm) et supérieur (10 μm) ne fonctionnaient pas. Il faut également noter qu'une seule interprétation de la taille de particules ne permet pas de conclure unilatéralement quant aux fractionnements élémentaires : en effet, les lasers femtoseconde à haute cadence de tir produisent des agglomérats de particules primaires (probablement maintenues entre elles par des forces électrostatiques) détecté par le ELPI comme « larges » qui sont en réalité facilement atomisables dans le plasma de l'ICPMS, contrairement à des particules denses issue de l'éjection de matière fondue lors de l'interaction laser matière (instabilité de Kelvin Helmholtz).

5) Conclusions

Dans cette étude, une comparaison de la taille des fragments de l'aérosol produit par un laser ns de 213 nm et un laser fs de 257 nm a été réalisée pour le verre NIST 612 et trois géostandards préparés selon quatre méthodes différentes. Les résultats des mesures des distributions en taille des particules obtenus par ELPI montrent que la proportion de particules susceptibles d'engendrer du fractionnement élémentaire (en considérant un seuil de taille de fragment à 93 nm) est plus élevée avec le laser fs à 257 nm qu'avec le laser ns à 213 nm avec les paramètres utilisés. Cependant, dans le cas du verre NIST 612, la proportion de particules de diamètres supérieurs à 93 nm est plus faible avec le laser fs. De plus, des disparités plus importantes de cette proportion entre les matériaux géologiques étudiés sont observées avec l'ablation fs à 257 nm, bien que les tailles des particules minérales constitutives des matériaux géologiques (déterminées par granulométrie laser) soient proches. Dans le cas du laser fs, les proportions de particules dites « larges » sont plus élevées avec la méthode GlassB. Aucune tendance claire n'a été observée entre les trois méthodes par pastillage dans le cas de l'ablation fs – 257 nm, ni entre les quatre méthodes dans le cas de l'ablation avec le laser ns – 213 nm. Avec ce dernier, le nombre de total de fragments détectés pour la méthode GlassB est généralement plus faible que pour les méthodes qui nécessitent un pastillage. Cette observation est cohérente avec les plus faibles intensités mesurées par LA-ICP-MS (voir chapitre 2) pour cette méthode par rapport aux méthodes de pastillage.

Au vu de l'absorbance des échantillons aux deux longueurs d'onde étudiées, il apparaît que seul le NIST 612 absorbe moins à 213 qu'à 257 nm, contrairement aux préparations avec les géostandards si l'on considère les différences d'absorption aux deux longueurs d'onde des principaux composés constitutifs des matériaux géologiques étudiés. Ainsi, l'obtention d'une proportion plus faible d'un aérosol comportant davantage de

particules de taille supérieure à 93 nm avec le laser ns – 213 nm par rapport au laser fs – 257 nm s'expliquerait par une absorption plus forte des échantillons à 213 nm. Cet effet serait plus important que celui de l'abaissement de la durée de l'impulsion laser qui tendrait au contraire à produire un aérosol plus fin d'après la bibliographie. Cependant, la nature des particules produites n'a pas été observée au microscope électronique. Il est fort probable que les particules détectées comme larges par le ELPI soient en fait des agglomérats de particules primaires (quelques dizaines de nm) facilement atomisables dans le plasma ICP et donc sans véritable effet sur le fractionnement élémentaire. En conséquence, nos résultats ne permettent pas de conclure que la plus faible proportion de particules de taille supérieure à 93 nm obtenue avec le laser ns – 213 nm par rapport au laser fs – 257 nm pourrait signifier que le fractionnement élémentaire spécifiquement induit par la formation de particules volumineuses (de diamètres équivalents supérieurs à 93 nm) et non stœchiométriques par rapport au matériau ablaté, est plus faible avec le laser ns – 213 nm qu'avec le laser fs – 257 nm. Par ailleurs par manque de temps, nous n'avons pas fait d'étude comparative sur le fractionnement élémentaires induits avec ces deux lasers sur les matériaux analysés dans le cadre de cette thèse.

L'une des limites de l'étude présentée est que les paramètres d'ablation (autres que la longueur et la durée d'impulsion) ne sont pas identiques pour les deux dispositifs d'ablation laser. Ces paramètres ont été optimisés individuellement pour chaque laser et chaque méthode de préparation et sont ceux appliqués en routine par les deux laboratoires. De plus, d'autres paramètres peuvent influencer la granulométrie de l'aérosol comme la fréquence et la taille de spot. Ainsi, il serait intéressant de reconduire l'étude en définissant des paramètres identiques, ou aussi proches que possible, pour les deux lasers, bien que cela induirait une modification des performances analytiques (baisse d'intensité des signaux, signaux plus instables, augmentation du fractionnement élémentaire). Il serait également pertinent de mesurer le fractionnement élémentaire correspondant à ces différentes conditions d'observation pour corréler le fractionnement élémentaire avec les distributions en taille des particules.

De plus, seuls deux lasers ont été utilisés, il serait donc intéressant d'élargir l'étude avec davantage de lasers avec différentes durées d'impulsion, longueurs d'onde et régimes d'ablation (« *fs strong* » et « *fs gentle* » dans le cas de l'ablation fs). Enfin, les gammes de taille des fragments collectés par chaque plateau de l'ELPI utilisé sont très larges. Ainsi, les volumes ou masses des fragments qui impactent sur un même plateau sont très variables. Cet aspect est d'autant plus crucial pour les fragments de grande taille (supérieure à 100 µm de diamètre) puisqu'ils représentent la majorité du volume ablaté et peuvent être responsables d'une partie du fractionnement élémentaire. Il serait également intéressant d'observer les particules par SEM/EDS afin d'en étudier la géométrie (fragments unitaires ou agglomérats de fragments) et leur composition en éléments majeurs en fonction de leur taille.

6) Remerciements

Ce travail a été réalisé avec le soutien financier d'une thèse de doctorat d'Orano Mining et du CEA/DAM/DIF. Les auteurs remercient Sandra Monicou pour la formation rapide sur le laser NWR 213. Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude à Valérie Granger, Mike Maury et Magali Celier (Orano Mining, CIME) pour le protocole de fusion alcaline, la formation sur le Katanax X-Fluxer X-600 et leur accueil lors de la préparation des perles de verre.

7) Matériel supplémentaire

Figure 49 : Granulométrie des aérosols après ablation par les deux lasers utilisés pour le géostandard GS-N préparé suivant les quatre méthodes de préparation (mélange avec des matériaux en PTFE dans le cas des pastilles) et le verre NIST 612. Moyenne des trois répliques de mesure.

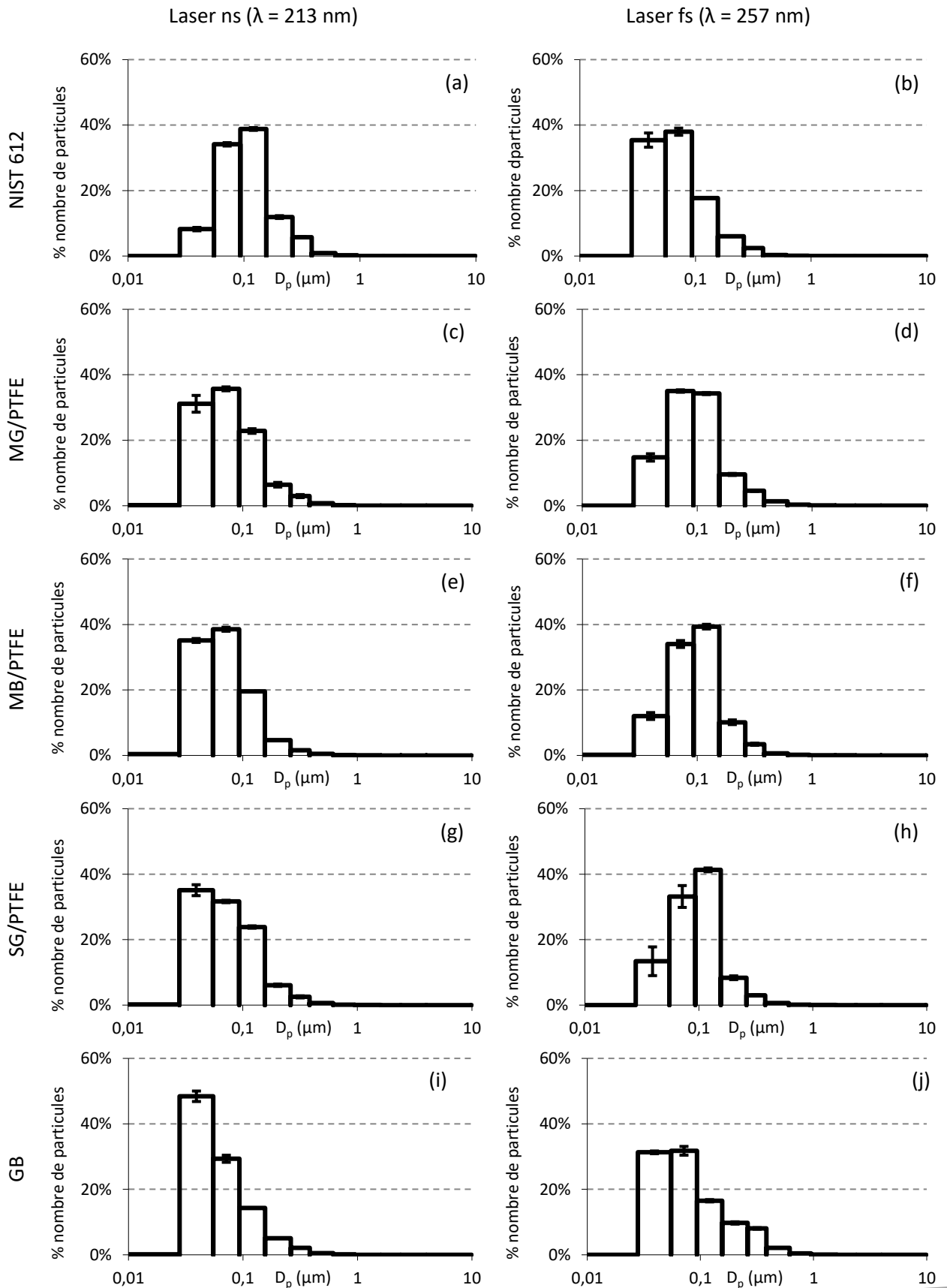


Figure 50 : Granulométrie des aérosols après ablation par les deux lasers utilisés pour le géostandard NCS DC73301 préparé suivant les quatre méthodes de préparation (mélange avec des matériaux en PTFE dans le cas des pastilles). Moyenne des trois répliques de mesure.

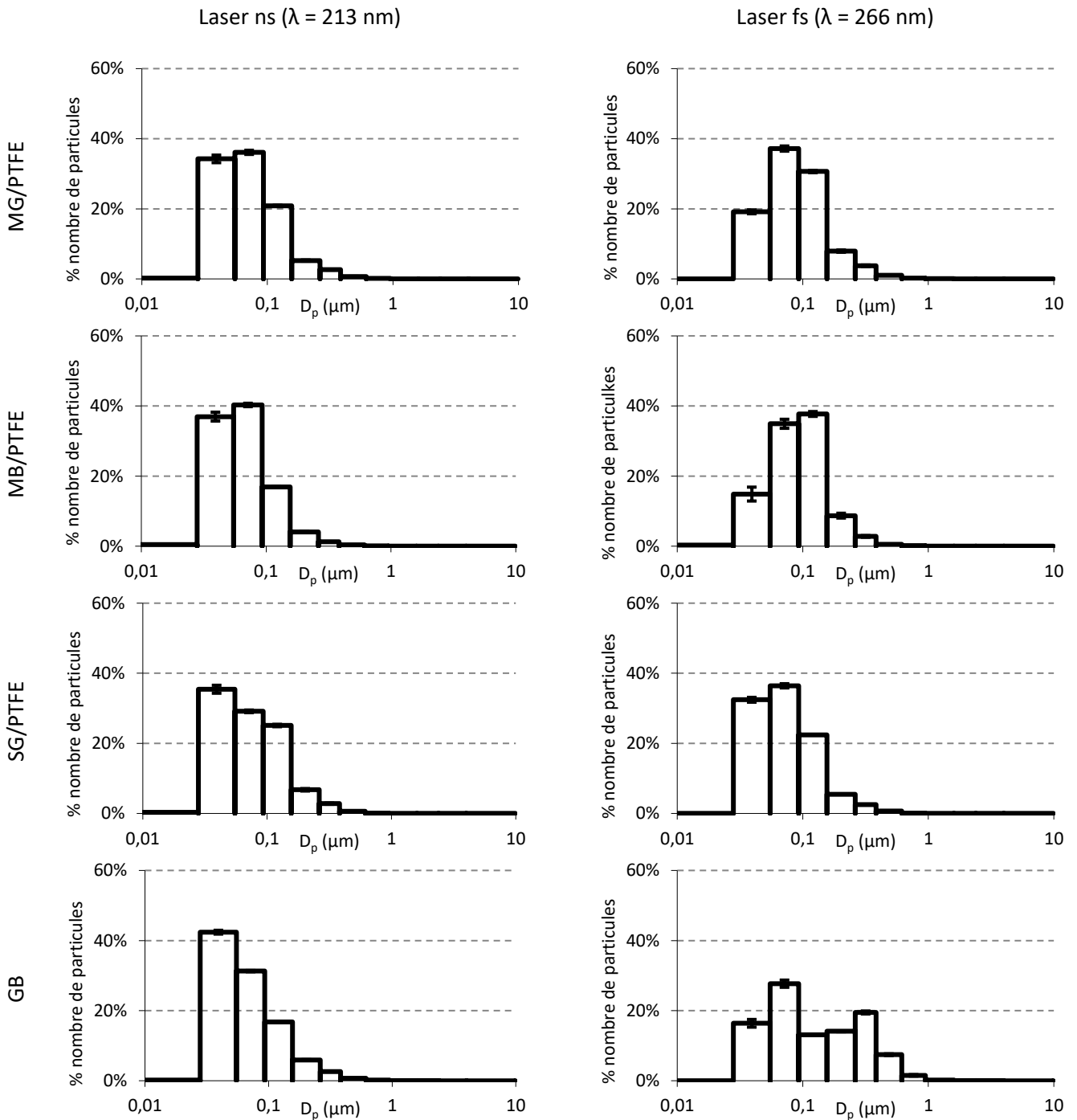
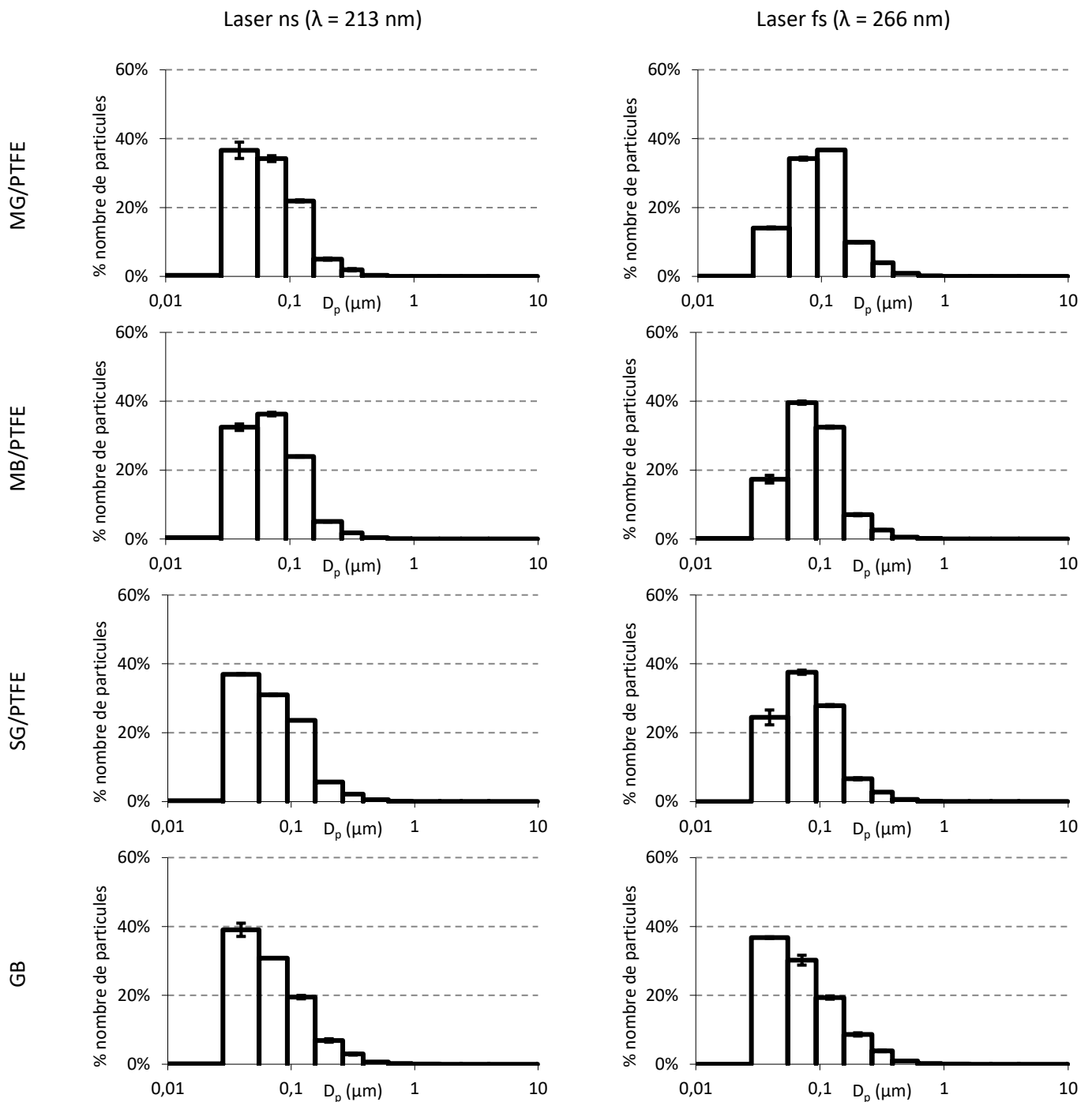


Figure 51 : Granulométrie des aérosols après ablation par les deux lasers utilisés pour le géostandard ZW-C préparé suivant les quatre méthodes de préparation (mélange avec des matériaux en PTFE dans le cas des pastilles). Moyenne des trois répliques de mesure.



8) Bibliographie

- [1] I. Horn, R. L. Rudnick, et W. F. McDonough, « Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: application to U–Pb geochronology », *Chemical Geology*, vol. 164, n° 3-4, Art. n° 3-4, mars 2000, doi: 10.1016/S0009-2541(99)00168-0.
- [2] A. J. G. Mank et P. R. D. Mason, « A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 8, p. 1143-1153, 1999, doi: 10.1039/a903304a.
- [3] H. Liu, O. V. Borisov, X. Mao, S. Shuttleworth, et R. E. Russo, « Pb/U Fractionation during Nd:YAG 213 nm and 266 nm Laser Ablation Sampling with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Appl Spectrosc.*, vol. 54, n° 10, p. 1435-1442, oct. 2000, doi: 10.1366/0003702001948565.
- [4] M. L. Alexander, M. R. Smith, J. S. Hartman, A. Mendoza, et D. W. Koppenaal, « Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », p. 7, 1998.
- [5] C. C. Garcia, H. Lindner, A. von Bohlen, C. Vadla, et K. Niemax, « Elemental fractionation and stoichiometric sampling in femtosecond laser ablation », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 23, n° 4, p. 470, 2008, doi: 10.1039/b718845e.
- [6] C. Geertsen *et al.*, « Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure—implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 9, n° 1, p. 17-22, 1994, doi: 10.1039/JA9940900017.
- [7] J. Gonzalez, X. L. Mao, J. Roy, S. S. Mao, et R. E. Russo, « Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 17, n° 9, p. 1108-1113, 2002, doi: 10.1039/B202122F.
- [8] M. Guillon, I. Horn, et 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.*, vol. 18, n° 10, Art. n° 10, 2003, doi: 10.1039/B305434A.
- [9] D. Günther, « Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium–argon mixtures as aerosol carrier† Plenary Lecture », p. 6, 1999.
- [10] T. E. Jeffries, W. T. Perkins, et N. J. G. Pearce, « Comparisons of infrared and ultraviolet laser probe microanalysis inductively coupled plasma mass spectrometry in mineral analysis », *Analyst*, vol. 120, n° 5, p. 1365, 1995, doi: 10.1039/an9952001365.
- [11] T. E. Jeffries, N. J. G. Pearce, W. T. Perkins, et A. Raith, « Chemical fractionation during infrared and ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry—implications for mineral microanalysis », *Anal. Commun.*, vol. 33, n° 1, p. 35-39, 1996, doi: 10.1039/AC9963300035.
- [12] T. E. Jeffries, S. E. Jackson, et H. P. P. Longerich, « Application of a frequency quintupled Nd:YAG source ($\lambda=213$ nm) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 13, n° 9, p. 935-940, 1998, doi: 10.1039/A801328D.
- [13] M. Motelica-Heino, P. Le Coustumer, et 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.*, vol. 16, n° 6, Art. n° 6, 2001, doi: 10.1039/B010154K.
- [14] R. E. Russo, X. L. Mao, O. V. Borisov, et H. Liu, « Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 15, n° 9, Art. n° 9, 2000, doi: 10.1039/b004243i.
- [15] S. Shuttleworth, « Optimisation of laser wavelength in the ablation sampling of glass materials », *Applied Surface Science*, vol. 96-98, p. 513-517, avr. 1996, doi: 10.1016/0169-4332(95)00505-6.

- [16] J. Koch, M. Wälle, J. Pisonero, et D. Günther, « Performance characteristics of ultra-violet femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry at ~265 and ~200 nm », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 21, n° 9, p. 932-940, 2006, doi: 10.1039/B603929D.
- [17] X. L. Mao, A. C. Ciocan, et R. E. Russo, « Preferential Vaporization during Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy », *Appl. Spectrosc.*, vol. 52, n° 7, p. 913-918, juill. 1998.
- [18] Q. Z. Bian, J. Koch, H. Lindner, H. Berndt, R. Hergenröder, et K. Niemax, « Non-matrix matched calibration using near-IR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 20, n° 8, p. 736, 2005, doi: 10.1039/b500632e.
- [19] Q. Bian, C. C. Garcia, J. Koch, et K. Niemax, « Non-matrix matched calibration of major and minor concentrations of Zn and Cu in brass, aluminium and silicate glass using NIR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 21, n° 2, Art. n° 2, 2006, doi: 10.1039/B513690C.
- [20] O. V. Borisov, X. L. Mao, A. C. Ciocan, et R. E. Russo, « Time-resolved parametric studies of laser ablation using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy », *Applied Surface Science*, vol. 127-129, p. 315-320, mai 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00649-1.
- [21] F. Claverie, B. Fernández, C. Pécheyran, J. Alexis, et O. F. X. Donard, « Elemental fractionation effects in high repetition rate IR femtosecond laser ablation ICP-MS analysis of glasses », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 24, n° 7, p. 891, 2009, doi: 10.1039/b904134f.
- [22] D. J. Figg, J. B. Cross, et C. Brink, « More investigations into elemental fractionation resulting from laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry on glass samples », *Applied Surface Science*, vol. 127-129, p. 287-291, mai 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00644-2.
- [23] S. E. Gilbert *et al.*, « Optimisation of laser parameters for the analysis of sulphur isotopes in sulphide minerals by laser ablation ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 29, n° 6, p. 1042-1051, 2014, doi: 10.1039/C4JA00011K.
- [24] H. Liu, X. Mao, et R. E. Russo, « Representative sampling using single-pulse laser ablation with inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 16, n° 10, p. 1115-1120, 2001, doi: 10.1039/b101421h.
- [25] J. Koch, H. Lindner, A. von Bohlen, R. Hergenröder, et K. Niemax, « Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 20, n° 9, Art. n° 9, 2005, doi: 10.1039/b503137k.
- [26] J. Koch, A. von Bohlen, R. Hergenröder, et K. Niemax, « Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, n° 2, Art. n° 2, 2004, doi: 10.1039/B310512A.
- [27] V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Niemax, et R. Hergenröder, « A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 55, n° 11, p. 1771-1785, nov. 2000, doi: 10.1016/S0584-8547(00)00275-5.
- [28] J. Koch et D. Günther, « Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements and remaining problems », *Anal Bioanal Chem*, vol. 387, n° 1, Art. n° 1, 2007, doi: 10.1007/s00216-006-0918-z.
- [29] M. E. Shaheen, J. E. Gagnon, et B. J. Fryer, « Elemental fractionation in 785nm picosecond and femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 107, p. 97-109, mai 2015, doi: 10.1016/j.sab.2015.02.010.

- [30] B. Zhang, M. He, W. Hang, et B. Huang, « Minimizing Matrix Effect by Femtosecond Laser Ablation and Ionization in Elemental Determination », *Anal. Chem.*, vol. 85, n° 9, p. 4507-4511, mai 2013, doi: 10.1021/ac400072j.
- [31] F. Poitrasson, X. Mao, S. S. Mao, R. Freydier, et R. E. Russo, « Comparison of Ultraviolet Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis in Glass, Monazite, and Zircon », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 22, p. 6184-6190, nov. 2003, doi: 10.1021/ac034680a.
- [32] I. Horn et F. von Blanckenburg, « Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, n° 4, p. 410-422, avr. 2007, doi: 10.1016/j.sab.2007.03.034.
- [33] K. P. Jochum, B. Stoll, U. Weis, D. E. Jacob, R. Mertz-Kraus, et M. O. Andreae, « Non-Matrix-Matched Calibration for the Multi-Element Analysis of Geological and Environmental Samples Using 200 nm Femtosecond LA-ICP-MS: A Comparison with Nanosecond Lasers », *Geostand Geoanal Res*, vol. 38, n° 3, p. 265-292, sept. 2014, doi: 10.1111/j.1751-908X.2014.12028.x.
- [34] S. E. Jackson et D. Günther, « The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 18, n° 3, Art. n° 3, févr. 2003, doi: 10.1039/b209620j.
- [35] Peter. Arrowsmith, « Laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 59, n° 10, p. 1437-1444, mai 1987, doi: 10.1021/ac00137a014.
- [36] D. Figg et M. S. Kahr, « Elemental Fractionation of Glass Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », *Appl Spectrosc*, vol. 51, n° 8, Art. n° 8, août 1997, doi: 10.1366/0003702971941728.
- [37] A. L. Gray, « Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry », *Analyst*, vol. 110, n° 5, Art. n° 5, 1985, doi: 10.1039/an9851000551.
- [38] I. Kroslikova et 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.*, vol. 22, n° 1, Art. n° 1, 2007, doi: 10.1039/B606522H.
- [39] Z. Yu, M. D. Norman, et P. Robinson, « Major and Trace Element Analysis of Silicate Rocks by XRF and Laser Ablation ICP-MS Using Lithium Borate Fused Glasses: Matrix Effects, Instrument Response and Results for International Reference Materials », *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 27, n° 1, Art. n° 1, mars 2003, doi: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00713.x.
- [40] G. I. Ramendik, O. I. Kryuchkova, D. A. Tyurin, T. R. Mchedlidze, et M. Sh. Kaviladze, « Factors affecting the relative sensitivity coefficients in spark and laser plasma source mass spectrometry », *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 63, n° 1, p. 1-15, janv. 1985, doi: 10.1016/0168-1176(85)87036-1.
- [41] Z. Chen, « Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, n° 12, p. 1823-1828, 1999, doi: 10.1039/A903272J.
- [42] J. W. Hager, « Relative elemental responses for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 61, n° 11, p. 1243-1248, juin 1989, doi: 10.1021/ac00186a014.

- [43] H.-R. Kuhn et D. Günther, « Elemental Fractionation Studies in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry on Laser-Induced Brass Aerosols », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 4, Art. n° 4, févr. 2003, doi: 10.1021/ac0259919.
- [44] M. Thompson, J. E. Goulter, et F. Sieper, « Laser ablation for the introduction of solid samples into an inductively coupled plasma for atomic-emission spectrometry », *Analyst*, vol. 106, n° 1258, p. 32, 1981, doi: 10.1039/an9810600032.
- [45] R. S. Houk, R. K. Winge, et X. Chen, « High Speed Photographic Study of Wet Droplets and Solid Particles in the Inductively Coupled Plasma », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 12, n° 10, Art. n° 10, 1997, doi: 10.1039/a607579g.
- [46] M. Guillong et D. Günther, « Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 17, n° 8, Art. n° 8, 2002, doi: 10.1039/B202988J.
- [47] L. Halicz, I. B. Brenner, et O. Yoffe, « Direct solids analysis of geological samples using slurry nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 8, n° 3, p. 475, 1993, doi: 10.1039/ja9930800475.
- [48] H.-R. Kuhn et 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.*, vol. 19, n° 9, Art. n° 9, 2004, doi: 10.1039/B404729J.
- [49] P. K. Diwakar, S. S. Harilal, N. L. LaHaye, A. Hassanein, et P. Kulkarni, « The influence of laser pulse duration and energy on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and particle size distribution in NIR fs-LA-ICP-MS », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 28, n° 9, p. 1420, 2013, doi: 10.1039/c3ja50088h.
- [50] R. Glaus, R. Kaegi, F. Krumeich, et D. Günther, « Phenomenological studies on structure and elemental composition of nanosecond and femtosecond laser-generated aerosols with implications on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n° 9-10, Art. n° 9-10, sept. 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.07.005.
- [51] W. Klemm et G. Bombach, « A simple method of target preparation for the bulk analysis of powder samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 370, n° 5, Art. n° 5, juill. 2001, doi: 10.1007/s002160100848.
- [52] C. O'Connor, M. R. Landon, et B. L. Sharp, « Absorption coefficient modified pressed powders for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 3, Art. n° 3, 2007, doi: 10.1039/B612512C.
- [53] I. Hubová, M. Holá, J. Pinkas, et V. Kanický, « Examination of sol-gel technique applicability for preparation of pellets for soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, n° 10, Art. n° 10, 2007, doi: 10.1039/b701555k.
- [54] R. Bharthasaradhi et L. C. Nehru, « Structural and phase transition of α -Al₂O₃ powders obtained by oprecipitation method », *Phase Transitions*, vol. 89, n° 1, p. 77-83, 2016, doi: 10.1080/01411594.2015.1072628.
- [55] L. Song et S. Zhang, « Preparation and visible light photocatalytic activity of Bi₂O₃/CaO photocatalysts », *Reac Kinet Mech Cat*, janv. 2010, doi: 10.1007/s11144-009-0130-1.
- [56] R. Holland et J. L. Lyman, « Ultraviolet absorption spectrum of molecular fluorine », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 38, n° 1, p. 79-80, juill. 1987, doi: 10.1016/0022-4073(87)90112-9.

- [57] M. Kumar, A. Sharma, I. K. Maurya, A. Thakur, et S. Kumar, « Synthesis of ultra small iron oxide and doped iron oxide nanostructures and their antimicrobial activities », *Journal of Taibah University for Science*, vol. 13, n° 1, p. 280-285, déc. 2019, doi: 10.1080/16583655.2019.1565437.
- [58] F. Soflaee, M. Farahmandjou, et T. P. Firoozabadi, « Polymer-Mediated Synthesis of Iron Oxide (Fe₂O₃) Nanorods », *Chinese Journal of Physics*, vol. 53, n° 4, p. 178-186, août 2015, doi: 10.6122/CJP.20150413.
- [59] S. Moeini-Nodeh, M. Rahimifard, M. Baeri, et M. Abdollahi, « Functional Improvement in Rats' Pancreatic Islets Using Magnesium Oxide Nanoparticles Through Antiapoptotic and Antioxidant Pathways », *Biol Trace Elem Res*, vol. 175, n° 1, p. 146-155, janv. 2017, doi: 10.1007/s12011-016-0754-8.
- [60] M. Sourji, V. Hoseinpour, A. Shakeri, et N. Ghaemi, « Optimisation of green synthesis of MnO nanoparticles via utilising response surface methodology », *IET nanobiotechnol.*, vol. 12, n° 6, p. 822-827, sept. 2018, doi: 10.1049/iet-nbt.2017.0145.
- [61] P. Innocenzi *et al.*, « Sol-gel chemistry for graphene-silica nanocomposite films », *New J. Chem.*, vol. 38, n° 8, p. 3777-3782, 2014, doi: 10.1039/C4NJ00535J.
- [62] K. G. Rao, C. Ashok, K. V. Rao, V. Rajendar, et C. S. Chakra, « Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Using Hibiscus Flower Extract », p. 5.
- [63] J. M. Y. Ali *et al.*, « Analysis of nanosecond and femtosecond laser ablation of rear dielectrics of silicon wafer solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 192, p. 117-122, avr. 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2018.12.002.
- [64] Á. Netzahual-Lopantzi, J. F. Sánchez-Ramírez, J. L. Jiménez-Pérez, D. Cornejo-Monroy, G. López-Gamboa, et Z. N. Correa-Pacheco, « Study of the thermal diffusivity of nanofluids containing SiO₂ decorated with Au nanoparticles by thermal lens spectroscopy », *Appl. Phys. A*, vol. 125, n° 9, p. 588, sept. 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2891-3.
- [65] P. Mannion, J. Magee, E. Coyne, et G. M. O'Connor, « Ablation thresholds in ultrafast laser micromachining of common metals in air », présenté à OPTO Ireland, T. J. Glynn, Éd., Galway, Ireland, mars 2003, p. 470. doi: 10.1117/12.463744.
- [66] X. Zeng, X. Mao, S. S. Mao, S.-B. Wen, R. Greif, et R. E. Russo, « Laser-induced shockwave propagation from ablation in a cavity », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 6, p. 061502, févr. 2006, doi: 10.1063/1.2172738.
- [67] N. C. Anderholm, « Laser-generated stress waves », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 16, n° 3, p. 113-115, févr. 1970, doi: 10.1063/1.1653116.
- [68] M. Boustie, L. Berthe, T. de Resseguier, et M. Arrigoni, « Laser Shock Waves: Fundamentals and Applications », présenté à 1st International Symposium on Laser Ultrasonics: Science, Technology and Applications, Montréal, Canada, juill. 2008.

Conclusion générale

Pour leurs besoins respectifs, le CEA/DAM et Orano Mines réalisent des analyses multi-élémentaires, pour doser des éléments traces jusqu'aux majeurs dans des matériaux pulvérulents. La méthode utilisée actuellement, qui consiste en une dissolution de l'échantillon puis des mesures par ICP-MS ou ICP-AES, présente divers inconvénients. La technique de couplage ablation laser – spectrométrie de masse à source plasma (LA-ICP-MS) a été envisagée comme une alternative aux techniques existantes. Au cours de cette thèse, un ensemble instrumental composé d'un dispositif d'ablation laser nanoseconde dans l'UV (213 nm) et d'un ICP-MS haute résolution (ICP-SFMS) a été mis en œuvre, des méthodologies d'analyse ont été développées et leurs performances évaluées. Certains aspects de l'analyse multi-élémentaire par LA-ICP-MS ont été étudiés de façon plus approfondie.

Le couplage LA-ICP-MS permet de s'affranchir de certaines limitations de la méthode par voie liquide. Les délais de préparation de l'échantillon sont réduits, aucun effluent chimique n'est généré, la masse d'analyte injectée dans l'instrument est réduite et les étalons et les échantillons sont stables dans le temps. Toutefois, le couplage LA-ICP-MS présente divers inconvénients et contraintes :

- Les matériaux pulvérulents doivent être mis en forme afin d'éviter toute contamination du laboratoire, des instruments et des autres matériaux analysés. Ce point est particulièrement important dans le cas de l'analyse de matériaux uranifères,
- Les signaux générés sont plus instables que ceux de la méthode par voie liquide, ce qui augmente les incertitudes de mesure,
- Des limites de détection *a priori* plus élevées que celles de l'ICP-MS,
- Un fractionnement élémentaire lors du processus d'ablation et de la dissociation des particules dans le plasma qui peut avoir un impact significatif sur les résultats, car dépendant de la matrice. Ce phénomène peut produire des biais sur les résultats si les matrices des échantillons et des étalons externes sont différentes,
- Un nombre insuffisant de matériaux de référence solides de matrices proches de celles de certains échantillons (concentrés miniers d'uranium, résines chromatographiques, etc.).

La méthode développée au cours de cette thèse doit donc autant que possible minimiser les inconvénients mentionnés ci-dessus tout en présentant des performances proches de celles de la méthode par voie liquide actuellement mise en œuvre par le CEA/DAM et Orano Mines. La mise en œuvre de cette méthode doit également diminuer la durée des analyses par rapport aux méthodes actuellement utilisées par les deux entités parties prenantes de la thèse.

Ainsi, le premier objectif de ce travail a été d'étudier et de comparer diverses méthodes de préparation de matériaux pulvérulents décrites dans la littérature. Les méthodes sélectionnées doivent permettre l'obtention d'un échantillon, après préparation, non-friable et aussi homogène que possible. Ces méthodes doivent aussi permettre l'incorporation homogène d'un étalon interne afin de corriger les variations de sensibilité parfois très importantes qui se produisent tout au long de la procédure de mesure.

La première partie du travail de thèse a donc consisté à mettre en œuvre et comparer quatre méthodes de préparation, afin de déterminer laquelle produit les résultats les plus justes avec les incertitudes les plus faibles, pour l'analyse par LA-ICP-MS de matériaux de référence géologiques (roches et minéraux). Cette méthode a ensuite été comparée avec une méthode de mesure par voie liquide. Ces études, présentées dans les chapitres 2 et 3, montrent que les différentes méthodes étudiées permettent l'obtention de

résultats justes à la condition d'utiliser un élément constitutif des échantillons et des étalons (dans ce cas Mg ou Gd) en tant qu'étalon interne. Ce travail a également permis de montrer l'influence des matrices et de leurs différences de composition (silice et alumine) sur la qualité des étalonnages et les performances des quantifications pour les méthodes par pastillage. Ainsi, il est indispensable de disposer d'étalons de matrices très proches de celles des échantillons dans le cas de l'analyse de pastilles. Dans le cas de l'analyse de matériaux inconnus, il ne serait donc pas possible d'adapter l'étalonnage à ces matériaux sans l'acquisition d'informations préalables sur leurs matrices. Il serait donc nécessaire de réaliser des mesures en amont avec une autre technique pour déterminer la teneur de l'étalon interne choisi.

L'étude montre également que, dans le cas des pastilles, les fluctuations des signaux qui correspondent aux éléments ajoutés lors de la préparation sont du même ordre que celles des éléments présents dans les matériaux. Toutefois, ces éléments ne sont pas intégrés dans les grains minéraux et ne permettent pas de corriger des effets de matrice qui produisent un fractionnement élémentaire. Par contre, deux méthodes permettent d'obtenir des résultats justes en utilisant un étalon interne ajouté au cours de la préparation : la méthode qui consiste à mélanger l'échantillon avec de l'acide vanillique (VanBind) après un broyage avec un matériau dur (ici le carbure de tungstène – WC), et la méthode basée sur la formation de perles de verre par fusion alcaline (GlassB). Par ailleurs, cette dernière méthode de préparation est la seule qui ne nécessite pas l'utilisation d'étalons externes de matrice géologique similaire à celle des échantillons. Ses performances analytiques sont également les plus proches de celles des méthodes par voie liquide actuellement utilisées par le CEA/DAM et Orano Mines. Plus précisément, cette méthode de préparation permet d'obtenir des incertitudes plus faibles que celles des méthodes qui se terminent par un pastillage. Cela est dû à l'obtention de signaux plus stables qu'avec les méthodes par pastillage, en particulier celui de l'étalon interne ajouté au cours de la préparation. Les fluctuations des signaux observées pour les perles de verre sont comparables à celles des verres NIST 612 et NIST 614 décrits dans la littérature comme étant très homogènes. Ainsi, il apparaît que ces deux types de verre présentent des homogénéités similaires au regard des microvolumes analysés. Enfin, il apparaît que les écarts-types relatifs (RSD) des signaux ne dépendent plus de l'intensité du signal à partir d'un seuil qui est de l'ordre de 10^3 coups. Au-delà de ce seuil, les écarts-types relatifs sont en moyenne de l'ordre de 14 % pour les analyses réalisées à partir des perles et entre 18 et 21 % pour les analyses effectuées à partir des pastilles, indépendamment de l'intensité des signaux. En deçà de ce seuil, les écarts-types relatifs augmentent significativement lorsque les intensités des signaux se rapprochent du bruit de fond, car les fluctuations des signaux sont dominées par la statistique de comptage du système de détection, qui suit la loi de Poisson.

Les résultats obtenus avec la méthode de mise en forme GlassB suivie de la mesure par LA-ICP-MS pour l'analyse de matériaux de référence géologiques ont ensuite été comparés avec ceux obtenus avec une méthode de mise en solution par fusion alcaline suivie de mesures par ICP-MS quadripolaire (ICP-QMS) et ICP-AES utilisée par Orano Mines. Les limites de détection atteintes avec le couplage LA-ICP-SFMS sont globalement inférieures (de l'ordre de la ppb) à celles de l'ICP-AES (de l'ordre de quelques centaines de ppb). Concernant les LOD médianes de cinq éléments mesurés par LA-ICP-SFMS et par ICP-QMS, les LOD médianes sont respectivement de 2,5 et 0,58 ppb. Les deux méthodes présentent des résultats justes pour la majorité des éléments analysés, mais les zêta-scores médians des résultats de mesure acquis par LA-ICP-SFMS sont plus proches de zéro qu'avec la méthode basée sur une mise en solution. Les résultats globaux indiquent donc que les analyses de perles de verre par le couplage LA-ICP-SFMS présentent les meilleures justesses. Toutefois, des biais sont constatés pour certains éléments pour chacune des deux méthodes : Co,

Ni, Cu, Zn et Cd dans le cas de l'analyse des perles de verre par LA-ICP-SFMS et Fe, Rb, Cs dans le cas de l'analyse suite à la mise en solution puis mesures par ICP-AES et ICP-QMS. La méthode GlassB pourrait ainsi remplacer la méthode actuellement appliquée par Orano Mines pour l'analyse de matériaux géologiques, avec des performances globalement équivalentes, mais avec des délais analytiques réduits.

La préparation des échantillons sous forme de perles de verre a également été appliquée au dosage des impuretés dans des concentrés miniers d'uranium. Pour ce type de matériaux, la transformation des échantillons en perle de verre, qui ne sont pas friables comme les pastilles, est préférable car elle permet de limiter les risques de contamination des instruments, des autres échantillons et du laboratoire. De plus, le nombre restreint de matériaux de référence de matrice de type « concentré minier d'uranium » et le faible nombre de concentrations certifiées pour ces quelques matériaux, incitent à réaliser un étalonnage avec des matériaux certifiés de matrices différentes de celles des concentrés miniers d'uranium. Or, nous avons vu que la justesse des analyses réalisées à partir des perles de verre n'est pas altérée par l'étalonnage avec des étalons de matrices différentes de celles des échantillons. Ainsi, des matériaux géologiques (roches et minéraux) et des concentrés miniers d'uranium ont été utilisés en tant qu'étalons. Cette approche a permis l'obtention de résultats en accord avec les certificats pour la majorité des éléments analysés. Les incertitudes relatives de mesure calculées sont d'environ 10 % à $k = 2$. Elles sont plus élevées que les incertitudes données pour des méthodes d'analyse multi-élémentaire par voie liquide dans la littérature, mais restent compatibles avec les besoins du CEA/DAM et d'Orano Mines. Enfin, la quantification des éléments terres rares a permis de confirmer que le matériau de référence « CUP-2 » provient d'un gisement de type « conglomérat à galets de quartz ». Le profil des concentrations en éléments terres rares a été obtenu en 24 heures seulement contre plusieurs jours pour les méthodes qui nécessitent une dissolution du matériau par attaques acides. Toutefois, certains éléments, présents à l'état de traces dans les concentrés miniers n'ont pas pu être dosés, car leurs concentrations sont en dehors des gammes d'étalonnage.

La méthode GlassB a ainsi été utilisée pour réaliser des étalons de travail dont les concentrations sont connues et s'étendent sur plusieurs ordres de grandeur. Les résultats obtenus pour l'analyse par LA-ICP-MS de divers matériaux de référence (roche, sol et concentré minier d'uranium) en utilisant les étalons de travail à façon comme étalons externes sont en accord avec les valeurs certifiées. La diminution de la contribution de l'étalonnage dans l'incertitude de mesure, permise par une meilleure linéarité des droites, permet de réduire les incertitudes sur les concentrations mesurées. Toutefois, dans le cas présent, le gain au niveau des incertitudes n'est pas significatif, car ces dernières sont dominées par les fluctuations des signaux. Dans le cas de la méthode d'analyse par LA-ICP-MS à partir de perles de verre, la possibilité d'utiliser des étalons synthétiques comme étalons externes est un avantage décisif, car cela permet de quantifier pratiquement tous les éléments chimiques sur de très larges gammes de concentrations, indépendamment de la disponibilité de matériaux de référence certifiés de matrice identique à celle des échantillons. Ces étalons de travail peuvent par exemple être utilisés pour le dosage de traces d'éléments terres rares dans les matériaux uranifères.

Un autre objectif de la thèse était d'étudier plus en profondeur les relations entre d'une part les fluctuations des signaux et le fractionnement élémentaire en couplage LA-ICP-MS et d'autre part la taille des particules. Pour cela, les distributions granulométriques des particules produites par l'ablation ns à 213 nm de matériaux géologiques mise en forme à l'aide des quatre méthodes de préparation utilisées lors de ce travail de thèse, ont été déterminées. Une attention particulière a été portée aux fragments de taille

supérieure à une taille critique de 100 nm, qui ne seraient pas totalement dissociés dans le plasma et pourraient ainsi engendrer du fractionnement élémentaire. Les analyses par LA-ICP-MS effectuées à partir des préparations qui forment davantage de fragments dits « larges » sont donc plus susceptibles d'être affectées par le phénomène de fractionnement élémentaire. Cependant, aucune différence significative n'a pu être constatée entre les quatre méthodes de préparation avec un laser ns à 213 nm. Toutefois, la présence de fragments de taille supérieure à 100 nm n'est pas suffisante pour produire un fractionnement élémentaire au niveau du plasma. En effet, il faut également que la composition élémentaire des fragments varie en fonction de leur taille, pour que la dissociation incomplète dans le plasma des plus grosses particules engendre un fractionnement élémentaire. Ainsi, cette étude devra donc être complétée par une estimation des teneurs élémentaires présentes dans les différentes fractions granulométriques pour les quatre méthodes de préparation étudiées. Ces analyses pourraient par exemple être réalisées par spectrométrie des rayons X associée à un microscope électronique à balayage pour la quantification des éléments majeurs. Un autre aspect de l'étude repose sur l'ablation des préparations par deux lasers de longueurs d'onde et de durées d'impulsion différentes. Les mesures indiquent qu'une plus forte proportion de particules dites « larges » (de diamètre supérieur à 93 nm) est obtenue avec le laser fs à 257 nm par rapport au laser ns à 213 nm. L'observation inverse a été réalisée pour le verre NIST 612. Ces observations sont corrélées avec les valeurs d'absorption du rayonnement laser : les matériaux géologiques absorbent davantage la lumière à 213 nm alors que le verre NIST 612 absorbe davantage à 257 nm. Ainsi, il semble que dans le cas des matériaux silicatés, l'absorbance joue un rôle prépondérant dans l'obtention d'un aérosol d'ablation comportant moins de particules de diamètre supérieur à 100 nm susceptibles d'engendrer du fractionnement élémentaire. L'effet de l'absorbance serait prépondérant par rapport à la réduction de la durée d'impulsion du laser.

Au final, la méthode par LA-ICP-MS présente des performances suffisantes pour répondre à la plupart des besoins en dosages multi-élémentaires du CEA/DAM et d'Orano Mines. En effet, il a été montré dans ce travail de thèse que le couplage LA-ICP-MS permet l'obtention de résultats justes avec des incertitudes suffisamment faibles pour l'analyse de traces dans des matériaux pulvérulents. De plus, la mise en œuvre de cette technique permet un gain temps de préparation par rapport aux méthodes d'analyse qui nécessitent une dissolution des échantillons par attaques acides. Cependant, les limites de détection sont globalement plus élevées que celles des méthodes par dissolution des matériaux et mesures par ICP-MS actuellement utilisées par les laboratoires. Ces dernières méthodes restent donc incontournables lorsque des limites de détection de l'ordre du ng/g (ppb) ou inférieures sont recherchées.

Pour la suite de ce travail, plusieurs perspectives sont envisageables.

Dans l'optique de réduire la contribution des fluctuations de signaux sur les incertitudes, il serait intéressant d'analyser les perles de verre et les pastilles préparées au cours de cette thèse par couplage de l'ablation laser avec un ICP-MS qui permet l'analyse simultanée ou quasi-simultanée de tous les éléments d'intérêt, en particulier avec un ICP-MS à temps de vol (ICP-ToF-MS). La normalisation interne permettra alors de s'affranchir des fluctuations dues à des arrivées d'un plus grand nombre de fragments ou de fragments de grandes tailles dans l'ICP. Il serait également intéressant de réaliser des ablations avec une fréquence de tirs plus élevée, afin d'obtenir un apport de fragments à l'ICP plus régulier. Toutefois, le risque d'un échauffement excessif de l'échantillon et son influence sur le fractionnement élémentaire devront être pris en considération. Il pourra alors être envisagé de réduire la fluence des tirs afin de compenser

l'accroissement du nombre de tirs et l'échauffement induit. La réduction des fluctuations de signaux permettrait également de diminuer les limites de détection.

Il serait également intéressant d'analyser les mêmes matériaux avec un laser de plus faible longueur d'onde (193 nm) et de déterminer la distribution en taille des particules produites, afin de confirmer l'effet favorable de la diminution de la longueur d'onde via une meilleure absorbance dans les matériaux étudiés.

Une deuxième perspective pour ce travail serait de poursuivre l'amélioration des performances de la méthode. Pour rester dans le cadre de la méthode GlassB, il serait intéressant d'essayer d'augmenter la proportion d'échantillon dans le mélange fondant, éventuellement en testant d'autres fondants dans lesquels il serait possible d'incorporer davantage d'échantillons. Cela permettrait d'augmenter les signaux détectés et de limiter l'impact de la statistique de comptage du système de détection sur les incertitudes de mesure. De plus, la réduction de la proportion de fondants, qui représentent une source de contamination, associée à l'augmentation du signal des analytes, permettrait de diminuer les limites de détections. Toutefois, il faudra vérifier que les perles sont toujours homogènes et que l'utilisation d'étalons de matrices différentes de celles des échantillons reste possible avec une dilution plus faible des échantillons dans les fondants.

Une étude plus approfondie des phénomènes qui modifient les teneurs en Fe, Ni, Co, Cu et Rh lors de la fabrication des perles de verre pourrait être menée. Cela permettrait de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents et de potentiellement estimer, au cas par cas, les taux de perte de ces éléments. Pour cela, des perles de verre dopées en ces éléments pourraient être synthétisées suivant la méthode de réalisation des étalons à façon. Des durées de fusion variables pourraient également être utilisées. Ces perles seraient ensuite dissoutes par attaques acides et analysées par ICP-MS pour mesurer la quantité résiduelle de ces éléments dans la perle. Une loi décrivant la proportion de pertes de ces éléments dans le mélange fondu en fonction des proportions respectives de l'échantillon et de sa matrice pourrait être déterminée à l'aide d'outils chimométriques appropriés. Il serait alors possible de remonter à la concentration initiale de ces éléments dans l'échantillon initial.

Dans le cas des éléments volatils, difficilement quantifiables par la méthode GlassB, comme Cd et Zn, une évolution de l'instrumentation de la fusion alcaline pourrait être envisagée pour limiter leur perte par volatilisation. Les mélanges de poudres (échantillons et fondants) pourraient être insérés dans des capsules scellées. Ces capsules devraient présenter de faibles volumes morts pour limiter les pertes par volatilisation. Elles devront également supporter la surpression engendrée par l'augmentation de la température et de l'agitation moléculaire qui en résulte. La durée de la fusion des échantillons devra certainement être réduite. En complément avec la réalisation d'étalons de travail à façon, ce développement permettrait d'étendre les analyses à un nombre encore plus élevé d'éléments, peu ou pas étudiés pendant la thèse (Na, P, S, Cl, K, As, Se, Br, I, Re, Os et Ir), et d'améliorer les quantifications de certains d'entre eux (traces de Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rh et Cd). Dans le cas de Cd et Zn, une autre possibilité serait de les oxyder totalement dans les échantillons. Les oxydes de cadmium et de zinc ont des températures d'ébullition ou de fusion supérieures à celles de la fusion alcaline. Ainsi, en oxydant totalement ces éléments, il serait possible de ne plus subir ou de réduire ces pertes par volatilisation. À ce titre, une étude de la proportion d'agent oxydant à introduire serait à mener. Divers agents oxydants pourraient être utilisés (nitrates, chlorates, perchlorates, peroxydes, persulfates, etc.).

L'étude de la synthèse d'étalons de travail à façon doit être poursuivie pour inclure un plus grand nombre d'éléments et être appliquée à des matrices qui n'ont pas été étudiées au cours de ce travail de thèse, par exemple des résines chromatographies, des métaux et des alliages qui sont d'intérêt pour le CEA/DAM et Orano Mines. Il serait également utile de synthétiser des étalons isotopiques suivant ce procédé pour la caractérisation de matériaux nucléaires variés pour le programme de criminalistique nucléaire du CEA/DAM. La synthèse d'étalons isotopiques de travail pourrait être réalisée en suivant le même mode opératoire que celui développé pendant la thèse. Pour cela, il suffirait de remplacer les solutions mono et multi-élémentaires par des solutions à compositions isotopiques certifiées. Il serait ainsi possible de déterminer rapidement, grâce au couplage de l'ablation laser avec un ICP-MS multicollecion, les compositions isotopiques de l'uranium dans divers matériaux uranifères pulvérulents.

La possibilité de réaliser des analyses multi-élémentaires très rapides par LA-ICP-MS après formation de perles de verre ouvre de grandes perspectives pour les études environnementales. En effet, des matrices environnementales pourraient également être analysées afin d'obtenir rapidement des premiers résultats fiables dans des délais restreints tout en évitant de recourir à une mise en solution de l'échantillon. En effet, il est possible de préparer des perles de verre à partir de matériaux très variés : minéraux, métaux, alliages, résidus divers, ciments, cendres, etc. [1]. Grâce à la courte durée des fusions alcalines, il serait possible, dans un laps de temps donné, de préparer davantage d'échantillons. Par exemple, l'analyse de sols permettrait de détecter la présence de polluants élémentaires (métaux toxiques). En cas de détection d'une contamination, il serait possible, avec des prélèvements multiples d'échantillons de sol à des localisations différentes, d'en établir la distribution géographique et éventuellement d'en déterminer le point d'origine. La multiplication du nombre d'échantillons prélevés et préparés permettrait ainsi de cartographier, avec une plus grande résolution spatiale, la répartition en éléments contaminants. Ceci représente un atout dans une problématique de décontamination rapide des sols. Il serait également envisageable de réaliser des prélèvements au même endroit avec une fréquence adéquate pour déterminer la cinétique de dépôt au sol des polluants et éventuellement estimer la trajectoire de dispersion des différents polluants. En analysant également des matrices biologiques après calcination, il serait possible d'étudier le transfert de polluants au vivant comme des cultures, des forêts ou à la faune locale. En cas de suspicion d'une contamination, cette méthode d'analyse permettrait d'apporter une première réponse rapide, au contraire des méthodes actuellement utilisées qui nécessitent de longues durées de préparation des échantillons. Par exemple, une étude de sols de la forêt amazonienne [2] montre que la composition élémentaire des sols renseigne sur leur processus de formation (concentrations élémentaires entre le dixième de ppm et la centaine de milliers de ppm). De plus, la mesure de la teneur en Se permet de déterminer si le sol a déjà été incendié.

Sur un plan plus opérationnel, la méthode d'analyse par LA-ICP-MS à partir des préparations de perles de verre (GlassB) pourra être appliquée dans le cadre du programme de criminalistique nucléaire du CEA/DAM afin de constituer une bibliothèque étendue de profils en éléments terres rares utilisable pour la géolocalisation.

Une autre application possible du couplage LA-ICP-MS serait l'analyse et la cartographie élémentaire dans des carottes sédimentaires. Ces mesures sont souvent réalisées par XRF afin d'estimer la présence plus ou moins importante de certains éléments le long de la carotte [3]. Ces mesures pourraient être remplacées ou complétées par des analyses par LA-ICP-MS. Le prélèvement d'échantillons le long de la carotte et leur analyse, très peu destructive, permettrait de doser des éléments beaucoup plus faiblement concentrés.

Bibliographie :

- [1] F. Claisse et J. S. Blanchette, *Physics and chemistry of borate fusion: theory and application*. Quebec: Katanax, 2016.
- [2] J. Zimmer Barbosa *et al.*, « Elemental signatures of an Amazonian Dark Earth as result of its formation process », *Geoderma*, vol. 361, 2020, doi: 10.1016/j.geoderma.2019.114085.
- [3] I. W. Croudace, L. Löwemark, R. Tjallingii, et B. Zolitschka, « Current perspectives on the capabilities of high resolution XRF core scanners », *Quaternary International*, vol. 514, p. 5-15, 2019, doi: 10.1016/j.quaint.2019.04.002.

Tableaux récapitulatifs

Tableau 58 : Tableau récapitulatif des résultats principaux des chapitres 2 et 3.II (comparaison des méthodes de préparation selon la stabilité du signal, la reproductibilité et les quantifications)

	MixGlue/PTFE	MixGlue/WC	VanBind/PTFE	VanBind/WC	SolGel/PTFE	SolGel/WC	GlassB
Stabilité du signal :	●○○	●●○	●○○	●○○	●○○	●●○	●●●
Non-reproductible pour :	^{52, 53} Cr, ^{95, 97} Mo, ²⁰⁹ Bi	^{52, 53} Cr, ⁵⁹ Co, ^{95, 97} Mo, ¹⁸² W, ²⁰⁹ Bi	^{52, 53} Cr, ^{56, 57} Fe, ¹⁸² W	⁵⁹ Co	²⁰⁹ Bi	⁵⁹ Co, ¹⁸² W, ²⁰⁹ Bi	⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ¹⁹⁷ Au, ²⁰⁹ Bi
Non-matrix matching possible :	×	×	×	×	×	×	✓
Zêta-score médian (avec test de χ^2 à 95 % pour les pastilles, EI : Gd ou Mg) :	0,16	0,59	0,13	0,34	0,48	0,24	0,24
Incertitude élargie relative (k=2) médiane (EI : In) :	15,4 %	18,2 %	21,5 %	19,2 %	16,2 %	11,7 %	9,6 %

Tableau 59 : Tableau récapitulatif des résultats principaux du chapitre 3.III (comparaison des quantifications réalisées avec la méthode GlassB avec une méthode par mise en solution par fusion alcaline)

	Analyse de perles de verre par LA-ICP-MS	Mise en solution par fusion alcaline puis analyse par ICP-AES ou ICP-MS
Proportion de résultats en accord avec les valeurs certifiées :	86,0 % (202/235)	78,2 % (97/124)
Incertitude élargie relative (k=2) médiane :	12,0 %	15,0 % (incertitudes fixées)
Désaccord avec les valeurs certifiées pour :	Co, Cu, Zn, Cd et Bi	Mn, Fe, Sr, Cs et Rb
LOD instrumentale :	●●● 10 ¹ – 10 ⁻⁵ ppm	ICP-AES : ●○○ ICP-MS : ●●● ICP-AES : 10 ¹ – 10 ⁻³ ppm ICP-MS : 10 ⁻³ – 10 ⁻⁵ ppm

Tableau 60 : Tableau récapitulatif des résultats principaux du chapitre 4 (analyse de concentrés miniers d'uranium)

Analyse de perles de verre d'UOC	
Proportion de résultats en accord avec les valeurs certifiées :	77,6 % (104/134)
Désaccord avec les valeurs certifiées pour :	^{56, 57} Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu
Incertitude élargie (k=2) relative médiane :	10 %
Identification du type de gisement d'origine de CUP-2 :	✓ Quartz pebble conglomerate
Délai d'analyse :	24 h (72 h pour la méthode pour la méthode classique d'après la littérature)

Tableau 61 : Tableau récapitulatif des résultats principaux du chapitre 5 (fabrication d'étalons de travail à façon)

	Etalonnage avec des MRC	Etalonnage avec les étalons de travail à façon
Proportion de résultats en accord avec les valeurs certifiées :	92,3 % (36/39)	91,9% (34/37)
Incertitude élargie (k=2) relative médiane :	10,0 %	9,3 %

Tableau 62 : Tableau récapitulatif des résultats principaux du chapitre 6 (étude de la dispersion granulométrique des aérosols produits par deux systèmes d'ablation laser)

	Laser ns, 213 nm, 20 Hz	Laser fs, 257 nm, 200 Hz	
Proportion de particules de diamètre supérieur à 93 nm :	MixGlue/PTFE :	30,7 ± 2,2 %	48,4 ± 4,3 %
	VanBind/PTFE :	26,8 ± 4,3 %	49,1 ± 5,9 %
	SolGel/PTFE :	33,6 ± 1,7 %	40,9 ± 11,5 %
	GlassB :	26,3 ± 4,0 %	35,6 ± 2,3 %

Titre : Etude, caractérisation et mise en œuvre du couplage ablation laser – spectrométrie de masse à source plasma pour le dosage des impuretés élémentaires à l'état de traces dans des matériaux pulvérulents

Résumé : Ce travail de thèse a pour objectif de développer une méthode directe et rapide de dosage multi-élémentaire, jusqu'à l'échelle des traces, dans des solides pulvérulents par couplage ablation laser – ICP-MS et d'apporter des éléments de compréhension des phénomènes observés. L'étude a été réalisée avec un laser nanoseconde d'une longueur d'onde de 213 nm et un ICP-MS haute résolution à secteur magnétique. Les matériaux analysés sont des géostandards et des concentrés miniers d'uranium. Quatre méthodes de préparation de poudres (formation des perles de verre par fusion alcaline, formation de pastilles après mélange avec un liant organique, mélange avec une colle et mise en œuvre d'un procédé sol-gel) préalables à la mesure et plusieurs méthodes d'étalonnage ont été comparées. La formation de perles de verre permet des quantifications exactes avec des incertitudes de mesure plus faibles que celles des trois autres méthodes, permet la réalisation d'étalonnages externes avec des matériaux de référence certifiés dont les matrices diffèrent de celles des échantillons, ainsi que la préparation d'étalons synthétiques utilisables pour les étalonnages. Une étude comparative de la distribution en taille des aérosols générés par ablation laser femtoseconde (257 nm) et nanoseconde (213 nm) a également été réalisée. Pour la plus grande partie des éléments d'intérêt, les performances de la méthode développée sont comparables à celles de la méthode classique (dissolution par attaque chimique, dilution puis mesure par ICP-MS en voie liquide) en termes de limite de détection, d'exactitudes et d'incertitudes expérimentales, avec un délai d'analyse considérablement réduit.

Mots clés : ablation laser, ICP-MS, dosages multi-élémentaires, analyse de poudres, échantillons géologiques, concentrés miniers d'uranium.

Title: Study, characterization and implementation of laser ablation - plasma source mass spectrometry coupling for the determination of trace elemental impurities in powdered materials

Abstract: The objective of this thesis is to develop a direct and fast method of multi-elemental determination, down to the trace level, in powdered solids by laser ablation - ICP-MS coupling and to provide elements of understanding of the observed phenomena. The study was carried out with a nanosecond laser with a wavelength of 213 nm and a high resolution ICP-MS with a sector field. The materials analyzed were geostandards and uranium ore concentrates. Four methods of powder preparation (glass bead formation by alkaline fusion, pellet formation after mixing with an organic binder, mixing with an adhesive, and by a sol-gel process) prior to measurement and several calibration methods were compared. The formation of glass beads allows accurate quantifications with lower measurement uncertainties than the other three methods, allows external calibrations to be performed with certified reference materials whose matrices differ from those of the samples, and allows the preparation of synthetic standards that can be used for calibrations. A comparative study of the size distribution of aerosols generated by femtosecond (257 nm) and nanosecond (213 nm) laser ablation was also performed. For most of the elements of interest, the performances of the developed method are comparable to those of the classical method (dissolution by chemical attack, dilution then measurement by ICP-MS in liquid way) in terms of detection limit, accuracies and experimental uncertainties, with a considerably reduced analysis time.

Key words: laser ablation, ICP-MS, multi-elemental quantifications, powder analysis, geological samples, uranium ore concentrates.