



# Analyses de particules par couplage ablation laser – ICP-MS

Le couplage ablation laser – spectrométrie de masse à source plasma (LA-ICP-MS : Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) a été utilisé pour la première fois pour l'analyse isotopique de particules d'uranium micrométriques (analyses particulières). Nous présentons la méthodologie développée qui permet d'immobiliser les particules après dépôt sur un support adapté et de les localiser précisément, puis les résultats d'analyse de deux échantillons. Par rapport aux techniques actuellement utilisées pour les analyses particulières, le couplage LA-ICP-MS présente une excellente sensibilité, permettant la mesure de la composition isotopique de l'uranium dans des particules infra-micrométriques ne contenant que quelques dizaines de femtogrammes ( $1 \text{ fg} = 10^{-15} \text{ g}$ ) de matière. En dépit de la brièveté et de la nature transitoire des signaux observés, les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus avec les techniques établies.

F. Pointurier • A.-C. Pottin • A. Hubert CEA – DAM Île-de-France

C. Pécheyran Laboratoire de chimie analytique bio-inorganique et environnement, UMR 5254, Pau, France

L'application du régime des garanties de l'AIEA est basée sur l'analyse d'« échantillons environnementaux » : des tissus en coton frottés par les inspecteurs sur des surfaces lisses afin de prélever des poussières présentes dans l'installation inspectée. Une fraction infime des particules contenues dans ces prélèvements, appelés « frottis », est issue des matériaux nucléaires, déclarés ou non, utilisés dans l'installation. Quelques laboratoires, moins d'une dizaine, ont ainsi développé des méthodologies d'analyses particulières, qui consistent à repérer plusieurs particules d'intérêt puis à déterminer la composition isotopique des très faibles quantités d'uranium ou de plutonium présentes dans chacune de ces particules. Ces analyses, effectuées par spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS) ou par association de la technique des traces de fission avec la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (FT-TIMS), permettent à la fois de vérifier les déclarations de l'exploitant et de détecter d'éventuelles activités non déclarées. Dans cette étude, nous mettons en œuvre et évaluons une méthode alternative, combinant l'ablation laser, qui possède une résolution spatiale micrométrique, et l'ICP-MS, technique d'analyse isotopique rapide (quelques minutes) et de rendement de mesure élevé [1].

## Méthodologie d'analyse

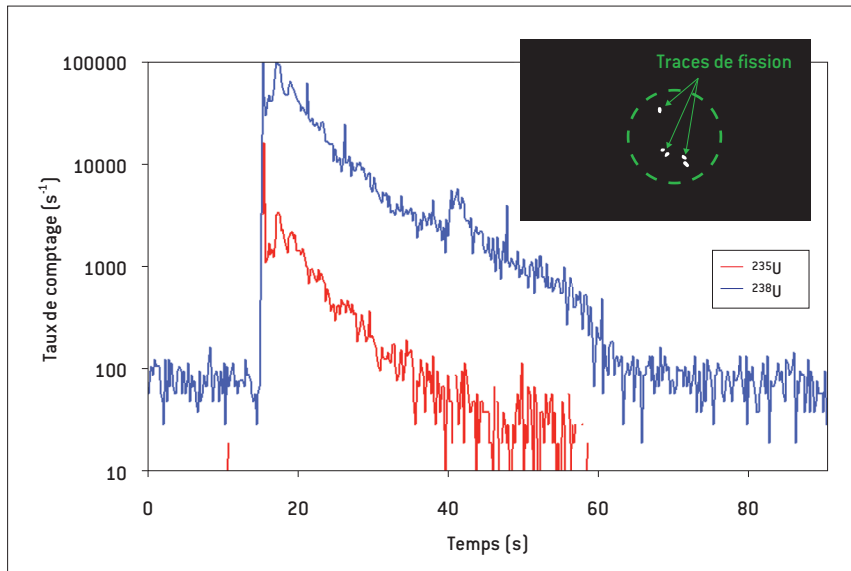
Cette méthodologie a été développée en collaboration avec le Laboratoire de chimie analytique et bio-inorganique et environnement (CNRS / Université de Pau). Une étape essentielle est l'immobilisation des particules après leur extraction du frottis, pour éviter qu'elles ne soient déplacées sous l'impact du faisceau laser. Pour cela, les particules sont déposées sur des disques de polycarbonate avec un composé organique, le collodion, qui, en séchant, emprisonne les particules. Il est également nécessaire

de localiser précisément les particules d'uranium sur le disque support. Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage et la technique des traces de fission. Les particules sont ensuite relocalisées avec une précision de  $\pm 20 \mu\text{m}$  après transfert dans la cellule d'ablation grâce à des repères pratiqués sur les disques et un algorithme de repositionnement. Les débris d'ablation produits par interaction du faisceau laser avec la surface analysée sont entraînés par un flux gazeux vers le plasma de l'ICP-MS. Nous avons utilisé un laser nanoseconde permettant un éclairement de  $3 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$  couplé à un ICP-MS quadripolaire (figure 1).

Figure 1.

Photographie du montage expérimental.





**Figure 2.** Exemple de signaux obtenus en couplage LA-ICP-MS pour une particule extraite de l'échantillon AIEA 21954-11-01. En encart : les traces de fission correspondantes.

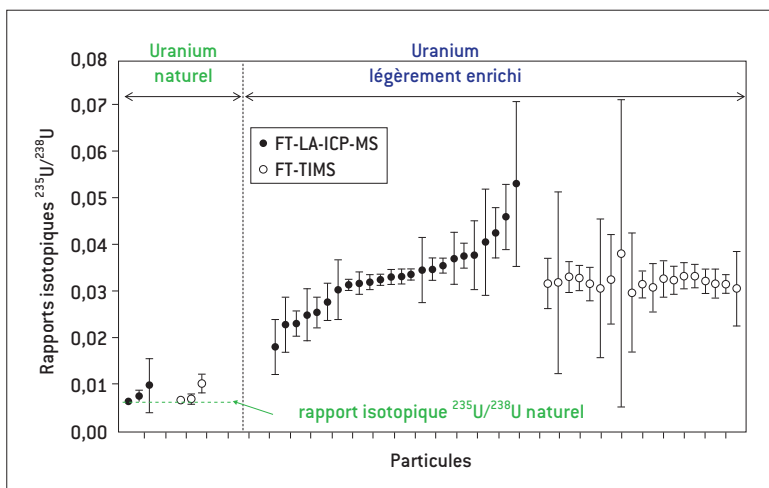
### Résultats et performances

Les performances du couplage LA-ICP-MS ont été comparées à celles des techniques FT-TIMS et SIMS à partir de l'analyse d'une part d'un échantillon préparé par le centre de recherche commun européen IRMM (Geel, Belgique) dans le cadre d'un circuit inter-laboratoires et d'autre part d'un frottis prélevé par l'AIEA dans une installation inspectée. Une vingtaine de particules d'uranium extraites de chaque échantillon ont été repérées par microscopie électronique à balayage pour le premier et par traces de fission pour le deuxième, puis analysées par LA-ICP-MS. Seuls les signaux correspondants aux isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  ont été mesurés. Les plus petites masses d'uranium analysées dans l'échantillon d'inter-

comparaison, estimées à partir de la taille des particules observées en microscopie électronique sont d'environ 15 fg, dont 0,1 fg de  $^{235}\text{U}$ . Un exemple de signaux observés est montré sur la **figure 2**.

Les résultats obtenus pour les deux échantillons sont en excellent accord avec la valeur cible dans le cas de l'échantillon d'inter-comparaison et avec les résultats obtenus avec la technique FT-TIMS dans le cas de l'échantillon AIEA, pour lequel les deux isotopies de l'uranium (appauvri et légèrement enrichi) sont bien identifiées (**figure 3**). Si les écarts à la justesse et les reproductibilités sont moins bons qu'avec les techniques établies, conséquence de la brièveté des signaux (20-40 s) et de leur caractère transitoire, l'utilisation du couplage LA-ICP-MS permet un gain de temps considérable.

**Figure 3.** Comparaison des résultats obtenus par FT-TIMS et LA-ICP-MS pour l'échantillon AIEA 21954-11-01.



### Conclusion

Nous avons démontré la possibilité d'utiliser le couplage LA-ICP-MS, combiné à la microscopie électronique ou à la technique des traces de fission, pour mesurer la composition isotopique de particules de taille infra-micrométriques. La sensibilité, déjà excellente, ainsi que la justesse et la reproductibilité des analyses pourront être considérablement améliorées par l'utilisation d'un ICP-MS multi-collecteur.

### RÉFÉRENCES

- [1] F. POINTURIER, A.-C. POTTIN, A. HUBERT, "Application of nanosecond-UV Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the isotopic analysis of single submicrometer-size Uranium particles", *Anal. Chem.*, **83**, p. 7841-7848 [2011].