

# Spéciation de l'uranium dans des particules micrométriques

■ F. POINTURIER - O. MARIE / CEA – DAM Île-de-France

La connaissance de la forme chimique – ou spéciation – de l'uranium prélevé sous forme de particules micrométriques à l'intérieur ou au voisinage immédiat d'installations nucléaires est très utile pour identifier les procédés mis en œuvre et identifier d'éventuelles activités non déclarées. Un spectromètre micro-Raman couplé à un microscope électronique à balayage a été utilisé pour la première fois pour analyser des poussières composées de différents oxydes d'uranium. Grâce à ce couplage, tous les composés étudiés ont pu être identifiés dans des particules très petites, jusqu'à 1 µm.

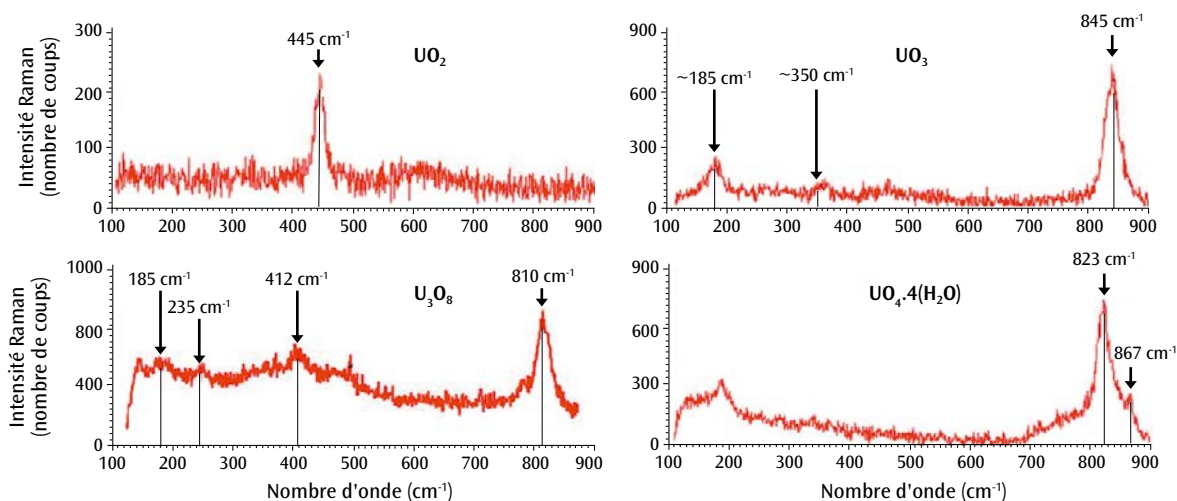
Sur le plan analytique, le programme des garanties contre la prolifération nucléaire de l'AIEA est basé sur l'analyse des poussières micrométriques prélevées dans les installations nucléaires, car certaines de ces particules proviennent des composés uranifères utilisés sur les sites. Les caractérisations isotopique, élémentaire et moléculaire de ces objets microscopiques, réalisées par un petit nombre de laboratoires spécialisés, permettent d'identifier le type de matériau et son usage potentiel. La spéciation de l'uranium (ou détermination de la forme physico-chimique du composé), pratiquée au niveau de la particule individuelle, peut apporter un complément d'information décisif, notamment pour identifier le procédé mis en œuvre. La spectrométrie micro-Raman (SMR), qui résulte du couplage d'un spectromètre Raman avec un microscope optique, permet de déterminer les structures moléculaires et cristallines d'un composé

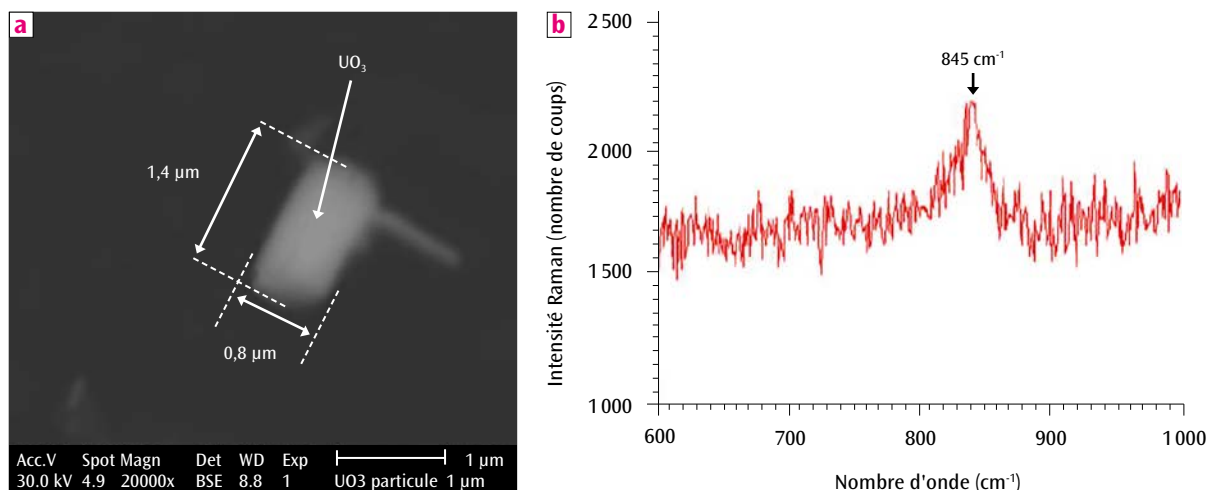
avec une résolution spatiale micrométrique. De plus, plusieurs études ont prouvé que la spectrométrie Raman permet d'identifier de manière univoque les principaux composés de l'uranium à partir de quantités macroscopiques. Les travaux effectués au laboratoire montrent que ceci est également réalisable au niveau de la particule micrométrique, grâce à un dispositif de couplage novateur qui permet d'effectuer l'analyse Raman à l'intérieur du microscope électronique à balayage (MEB) utilisé pour repérer les particules d'uranium.

## Matériels et méthodes

Le MEB utilisé (XL-30, FEI, Pays-Bas) est équipé d'un logiciel automatique de recherche des particules dont le numéro atomique moyen (Z) dépasse un seuil fixé par l'utilisateur. Initialement développé pour les laboratoires de police scientifique (recherche

Figure 1. Spectres Raman caractéristiques des espèces chimiques  $UO_2$ ,  $U_3O_8$ ,  $UO_3$  et  $UO_4 \cdot 4(H_2O)$  obtenus à partir de particules micrométriques avec le couplage MEB-SMR.





**Figure 2.** Image en électrons rétrodiffusés (a) et spectre Raman (b) de la plus petite particule d'oxyde d'uranium jamais caractérisée par spectrométrie Raman.

des résidus de tirs d'armes à feu), ce logiciel convient parfaitement aux composés de l'uranium dont les Z moyens sont élevés. Le SMR mis en œuvre pour cette étude (InVia, Renishaw Ltd, Royaume-Uni) est parfaitement adapté à l'analyse de microéchantillons. Le couplage MEB-SMR a été conçu pour obtenir au cours de la même analyse des informations topographiques, élémentaires et chimiques avec les deux instruments. Son installation, la première en France, a nécessité l'intervention des deux fabricants, plusieurs modifications instrumentales et une longue phase d'essais.

### Résultats et discussion

Le couple MEB-SMR a été utilisé pour caractériser des microparticules de quatre types d'oxydes d'uranium couramment utilisés dans l'industrie nucléaire [UO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>3</sub> et UO<sub>4</sub>·4(H<sub>2</sub>O)]. Les particules d'uranium, déposées au préalable sur des disques de carbone, sont détectées et localisées par microscopie électronique puis l'analyse Raman est effectuée directement à l'intérieur du MEB. Bien que le taux d'échec soit conséquent et le rapport signal sur bruit cinq fois inférieur à celui du SMR utilisé seul, et en dépit des difficultés inhérentes à la gestion simultanée de deux instruments et à la taille extrêmement réduite des échantillons, tous les composés étudiés ont pu être identifiés à partir de particules dont la taille n'excède pas quelques μm. Les spectres typiques obtenus par couplage MEB-SMR pour chacune des formes chimiques sont présentés sur la **figure 1**. Les bandes Raman sont similaires à celles obtenues avec le SMR seul à partir de plus grandes particules. Le plus petit objet d'oxyde d'uranium que nous avons pu caractériser jusqu'à présent est une particule d'UO<sub>3</sub> de 0,8 μm x 1,4 μm (**figure 2**).

Nous avons démontré que les principaux oxydes d'uranium utilisés dans l'industrie nucléaire

peuvent être identifiés sous forme de particules dont la taille est de l'ordre du micromètre [1], alors qu'après transfert du MEB au SMR et relocalisation, seules des poussières de plus de 5 μm sont retrouvées et analysées avec succès [2]. Une autre étude, menée en collaboration avec les centres de recherche communs européens, a permis d'étudier les phénomènes d'oxydation de microparticules d'oxyfluorure d'uranium (UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) à l'aide du couplage MEB-SMR [3]. La prochaine étape est d'appliquer cette technique à l'expertise d'échantillons provenant d'installations nucléaires dans lesquels les particules d'uranium sont environnées d'une multitude de poussières d'origines diverses qui peuvent perturber l'analyse Raman.

### Références

- [1] F. POINTURIER, O. MARIE, "Use of micro-Raman spectrometry coupled with scanning electron microscopy to determine the chemical form of uranium compounds in micrometer-size particles", *J. Raman Spectrosc.*, **44**, p. 1753-1759 (2013).
- [2] F. POINTURIER, O. MARIE, "Identification of the chemical forms of uranium compounds in micrometer-size particles by means of micro-Raman spectrometry and scanning electron microscope", *Spectrochim. Acta B*, **65**, p. 797-804 (2010).
- [3] E. A. STEFANIAK, F. POINTURIER, O. MARIE, J. TRUYENS, Y. AREGBE, "In-SEM Raman microspectrometry coupled with EDX – a case study of uranium reference particles", *Analyst*, **139**, p. 668-675 (2014).