

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



Techniques de mesure en radioprotection et les défis rencontrés dans les milieux industriel et médical

Les mesures de traces chez l'homme et dans l'environnement

Mercredi 20 Nov. 2013 - UIC - Paris

Détection et identification de radionucléides et d'espèces chimiques à l'état d'ultratrace dans l'environnement

Christophe Moulin et collaborateurs CEA DAM DIF, F-91297 Arpajon, France christophe.moulin@cea.fr

Développement des méthodes directes pour l'analyse élémentaire, isotopique et moléculaire

- Ablation laser Inductively coupled plasma (ICP) spectrométrie de masse (SM)
- Desorption Ionisation electrospray/Direct analysis real time SM haute résolution
- Microscopie électronique à balayage couplée à la Spectrométrie Raman
 - ✓ Absence de préparation d'échantillon
 - ✓ Pas de contrainte sur la matrice
 - ✓ Analyse élémentaire/isotopique/moléculaire
 - ✓ Rapide
 - ✓ In situ



Présentation orientée particulaire



CO2 LE COUPLAGE ABLATION LASER – ICP-MS : PRINCIPE



FRP

MONTAGE EXPERIMENTAL

Dispositif d'ablation laser CETAC LSX-213:

- Durée des impulsions : ~5 ns
- Longueur d'onde du laser : 213 nm
- Fréquence d'ablation : 1-20 Hz
- Diamètres d'ablation : 5 200 μm
- Energie maximale / tir : 4 mJ
- Résolution déplacements X-Y : 0.25 μm/pas

ICP-QMS Thermo "X-Series II":

- Sensibilité : ~5×10⁸ counts·s⁻¹·ppm⁻¹
- Bruit de fond : ~1 count·s⁻¹
- Torche à double entrée , injections simultanées de :
 - HNO_3 2% (Ar) en continu
 - Produits d'ablation (dans un flux d'He)
 - Installé en salle propre ISO 7 (class 10 000)





EXEMPLE DE RÉSULTATS : ÉCHANTILLON D'INTER-COMPARAISON

- L'échantillon a été précédemment analysé à l'aide des techniques d'analyse particulaires classiques (FT-TIMS et SIMS).
- **Les particules sont sub-micrométriques**, typiquement quelques centaines de nm.
- Toutes les particules ont la même composition isotopique
- Les particules d'uranium ont été localisées par MEB.
- **19 particules** ont été analysées par LA-ICP-MS (isotopes ²³⁵U et ²³⁸U) en **1 journée**.



ANALYSE D'UNE AIGUILLE DE PIN CONTAMINÉE EN U Cratère d'ablation LSX-213 50 µnq.010 2 mm0.009 0.008 R.I. ²³⁵U / ²³⁸U **U** naturel 0.007 0.006



SOURCES D'IONISATION AMBIANTES POUR ANALYSE DIRECTE : DESI

DESI : Désorption et Ionisation par ElectroSpray

(Jet de µ-gouttelettes de solvant chargées électriquement)



Désolvatation des molécules organiques et des complexes à la surface de tous types de surface à P_{atm} puis analyse par spectrométrie de masse

FRP

20/11/2013

SOURCES D'IONISATION AMBIANTES POUR **ANALYSE DIRECTE : DART**

DART : Analyse Directe en Temps Réel (Jet (gaz) d'atomes d'hélium métastable pour l'ionisation) Entrée du spectromètre Aiguille de masse Arrivée d'hélium Atomes d'hélium Zone de décharge Echantillon métastables électrique He* + N₂ \rightarrow He + N₂^{+.} + e⁻ $He^* + H_2O \longrightarrow He + H_2O^+ + e^ He^* + O_2 \rightarrow He + O_2^{-1}$ Exemple de mécanisme de génération d'ions Désorption/ionisation des molécules/complexes par interaction avec des espèces métastables puis analyse par spectrométrie de masse Rapid Commun. Mass Spectrom, 27, 2057 (2013)



R. B. Cody

FRP 20/11/2013

SPECTROMETRIE DE MASSE HAUTE RESOLUTION (Instrumentation Orbitrap) : principe



Cea exemples d'applications et interêt specifiques

Analyse directe de pesticides présents à la surface de légumes (DART)





EXEMPLES D'APPLICATIONS ET INTERÊT SPECIFIQUES

Analyse directe par source DART pour des molécules "spécifiques"

CHCI3 350°C RT: 0.00 - 5.52

Détection de **drogue** sur une seule graine de pavot



Morphine C, H, NO,





Codeine C₄₀H₃₄NO₃



Détection d'explosifs sur frottis

NI 2 36E7

Structures

ioniques pour

l'identification

[RDX + 37CI

IRDX + NO.

[HMX + 35CI]

[HMX + 37CI]

THMX + NO.

[TNT - H]-

[PA - H]

[TATB - H]

[PETN - H]

[PETN + 35CI]

[PETN + 37CI]-

[PETN + NO,]

ICL-20 - H1

ICL-20 + 35CI

[CL-20 + 37CI]

THNS + 35CI

Composition

élémentaire

des ions

C.H.O.N.370

C.H.O.N

C_H_O_N_35C

C4H808N837C

C4H8011N9

C7H4O6N3

C.H.O.N.

C_eH_eO_eN_e

C.H.O.12N4

C5H8O12N435CI

C5H8012N437CI

C5H8O15N

C₆H₅O₁₂N

C.H.O.,N.,35C

C6H6O12N1237C

C14H6012N635CI

C H O N 37C



(u.)

259.0013

284 0232

358 0348

257.02761

472.99221

474.98985

484.9737



Masse précise des ions 331.01591 333.01335 226.01056 227.98982 315,00659 350.98327 352 98088 378.00224

Interprétation spectrale

Identification d'explosifs chimiques PAGE 11/16



SFRP

20/11/2013

Dosage d'esters phosphoriques dans l'eau

Extraction par SBSE (twister™), analyse directe par DART/Orbitrap



Analyse directe de fibres SPME par source DESI





µ-SPECTROMETRIE RAMAN : spéciation directe



 \mathbf{m}

Cea Couplage MEB RAMAN – spéciation particulaire



Ex : Particule de UO₃ de 2,5 µm

- Identification de particules via MEB
- Analyse élémentaire par EDX
- Spéciation par couplage RAMAN





DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRI



COUPLAGE MEB - RAMAN SUR PARTICULES



0

-500











- Meilleure sensibilité
- Miniaturisation des sources et des capacités de prélèvement
- Meilleure résolution pour une imagerie chimique
- Base de données
- Capacité "d'usinage" surfacique et volumique









