



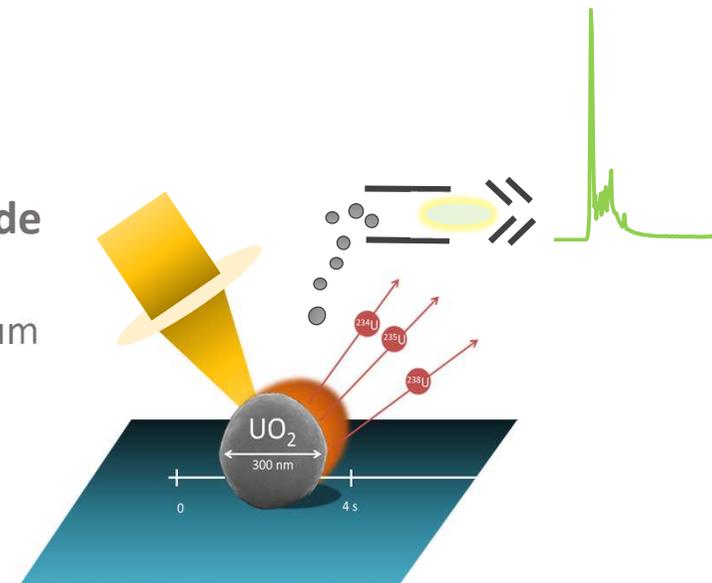
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

Etude du couplage ablation laser – ICPMS pour la détection des activités nucléaires: application à l'analyse de microparticules d'uranium

1^{er} Février 2023

Anne-Claire Humbert, Fabien Pointurier, Soazig Burban, Ariane Donard, Anne-Laure Ronzani

- ▶ **Contexte**
- ▶ **Objectifs de l'étude du couplage LA-ICPMS**
(Ablation laser couplé à un spectromètre de masse à source plasma)
- ▶ **Principe et description du couplage LA-ICPMS**
 - Défis à relever pour la détermination de la composition isotopique de microparticules d'uranium
- ▶ **Exemples de résultats obtenus lors d'exercices de criminalistique nucléaire:**
 - Mesure de la composition isotopique de l'uranium dans des micro-fragments
- ▶ **Conclusions et perspectives**



- ▶ Surveillance de l'environnement
- ▶ Lutte contre la prolifération nucléaire

- Détections d'activités non déclarées.

(voir présentation de F. Leprieur, F. Pointurier: analyses particulières, morphologiques et structurales mises en œuvre dans le cadre de la lutte contre la prolifération nucléaire)

- ▶ **Criminalistique Nucléaire (en anglais: Nuclear forensics)**

Un évènement impliquant de la matière nucléaire (source scellée, matière radioactive disséminée, objet constitué de matière nucléaire, etc)

Exemple: vol ou détention illégale, bombe sale constituée ou en cours, trafic de matière...



Radiographie emballage exercice CMX7



Nécessité de caractériser la matière, dans des délais réduits.



Ces caractérisations doivent permettre:

- D'évaluer la menace,
- De constituer des preuves pour l'enquête.



Objectifs des caractérisations et échantillons

► Objectifs des caractérisations mises en œuvre

- Déterminer la nature, l'usage, l'historique industriel et l'origine d'un matériau nucléaire.
- Comparer les caractéristiques de l'objet avec celles d'autres objets pour évaluer la possibilité d'une origine commune.

► Les échantillons : matière nucléaire pure de quelques grammes

- sous forme de poudre (nitrate d'uranyl, U_3O_8 , etc...) ou de pastille de combustible, morceaux de métal...
- isotopies variables
- parfois plutonium, ou mélange U et Pu

► Caractérisations mises en œuvre au laboratoire

- Caractérisation globale: spectrométrie gamma, fluorescence X
- Caractérisation structural, morphologique
- Mesure de la composition isotopique de l'uranium
- Dosage des traces d'éléments chimiques dans l'uranium

Mesure isotopiques de l'uranium - méthodes actuellement disponibles et limitations

Méthodes mises en œuvre pour les mesures isotopiques U:

- ▶ Pour les mesures sur une masse pondérale de matière:
 - mise en solution et purification radiochimique,
 - Mesure par ICPMS
- ▶ Pour les mesures à l'échelle particulaire:
 - Extraction et repérage des particules
 - LG SIMS

Principales limitations des méthodes actuellement disponibles

- ▶ Chronophages
- ▶ Génératrices d'un volume de déchets chimiques et radiologiques conséquents
- ▶ Impossible d'introduire des échantillons relativement massifs millimétriques dans le SIMS



Recherche d'une technique alternative qui répond aux critères suivants:

- ▶ **Durée de préparation et de mesure limitée**
- ▶ **Très grande sensibilité pour l'analyse de faibles quantités de matière** (les quantités de matières manipulables dans nos laboratoires sont limitées)
- ▶ **Adaptable à tout type de matériau** (conducteurs ou isolants, plans ou de forme irrégulière, métalliques, minéraux, plastiques, biologiques...)
- ▶ **Production de déchets limités**



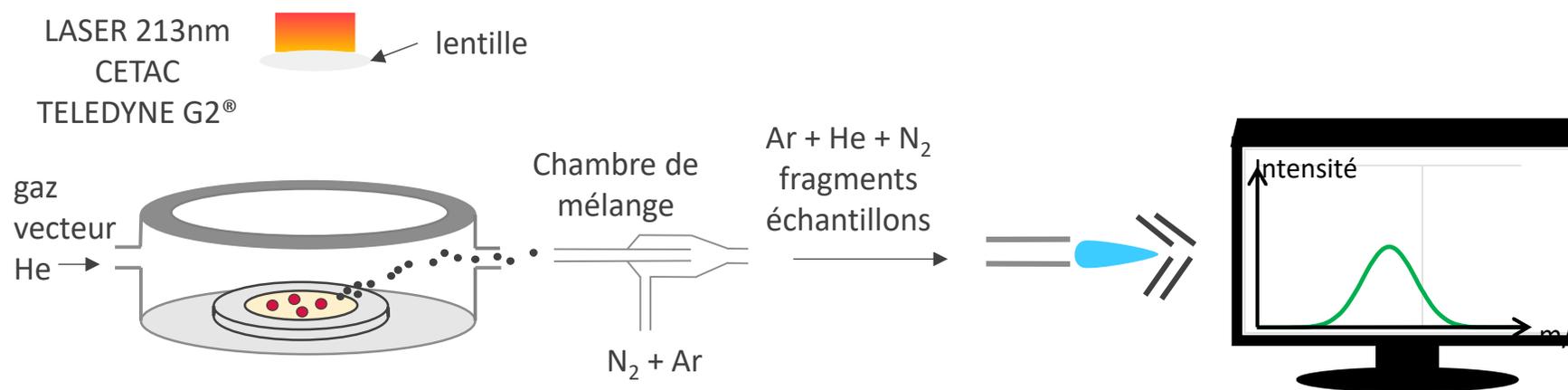
Le couplage LA- ICPMS répond à ces critères

Principe du couplage LA-ICPMS

► Ablation laser = échantillonnage

- Instrument compact (50cm x 50cm x 80cm)
- Principaux composants: un laser, un microscope optique, une cellule d'ablation.
- Plusieurs types de laser qui se distinguent par leur longueur d'onde, la durée et la fréquence des impulsions.
- Diamètre d'ablation: quelques μm à quelques centaines de μm

Schéma de principe du montage au CEA DIF



► ICPMS = détection,

- Choix de l'instrument en fonction des contraintes de l'analyse, la sensibilité attendue, des mesures à réaliser: isotopiques ou élémentaires.

Choix de l'instrument pour la détection, quelles contraintes?

► Contraintes de la mesure isotopique de l'uranium dans les particules micrométriques:

- Tailles des fragments micrométriques → ICPMS très sensible.
- Signaux de courtes durées → mesure simultanée des différents isotopes → ICPMS multi-collecteur.
- Complexité de la mesure isotopique de l'uranium:
 - ^{238}U majoritaire
 - ^{235}U de l'ordre du ‰
 - $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U} < 10^{-4}$, voir $< 10^{-5}$.

→ Plusieurs types de détecteurs (plusieurs compteurs d'ions et cages de faraday)

→ Corrections mathématiques des temps de réponse variables des détecteurs



Temps d'intégration: 0,131 s		
Configuration des détecteurs		
$^{234}\text{U}^+$	IC3	Compteur d'ions
$^{235}\text{U}^+$	L5	Cage équipée d'un amplificateur $10^{13}\Omega$
$^{236}\text{U}^+$	IC1	Compteur d'ions
$^{238}\text{U}^+$	L4	Cage équipée d'un amplificateur $10^{11}\Omega$

Neptune Plus Thermo

Les exercices de criminalistique nucléaires organisés par l'ITWG

► ITWG Nuclear Forensics - International Technical Working Group

- Collaboration entre spécialistes de criminalistique nucléaire
- Objectif global : développer et améliorer les méthodes de caractérisation de la matière nucléaire.
- Comparaison des meilleures pratiques.

► Echantillons des exercices CMX, Collaborative Materials Exercise

- Mise en situation d'une enquête de criminalistique nucléaire avec un scénario, la fourniture d'échantillons et d'indices.

Nom	Millésime	Matériau
Round robin 1	1999-2000	Poudre PuO ₂
Round robin 2	2000-2002	Poudre d'uranium hautement enrichi
Round robin 3	2009-2010	Uranium métal hautement enrichi
CMX 4	2014-2015	Pastille + poudre d'uranium
CMX 5	2016-2017	Pastilles d'uranium
CMX 6	2018-2019	Pu et U appauvri
CMX 7	2021-2022	Uranium sous forme métal, oxyde, et nitrate d'uranyle

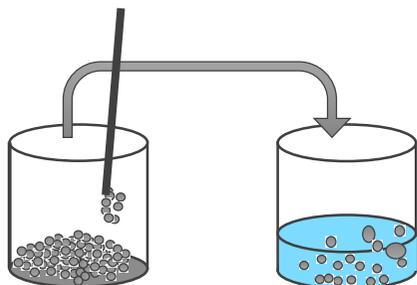
Méthode préparation d'échantillon pour la mesure par LA-ICPMS

- ▶ Les échantillons sont réceptionnés dans des laboratoires dédiés et les flacons sont ouverts dans des boîtes à gants jetables.

- Les matériaux nucléaires massifs sont fractionnés mécaniquement.

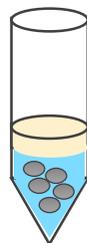
- ▶ Mise en forme de l'échantillon pour analyse

1 Quelques fragments micrométriques de matière sont introduits dans un flacon contenant de l'éthanol à l'aide d'un inoculateur.



Le transfert dans l'éthanol est effectué en sac à gants ou boîte à gants jetable.

2 Environ 30 μ L de la solution éthanol + particules sont mélangés à environ 30 μ L de collodion.



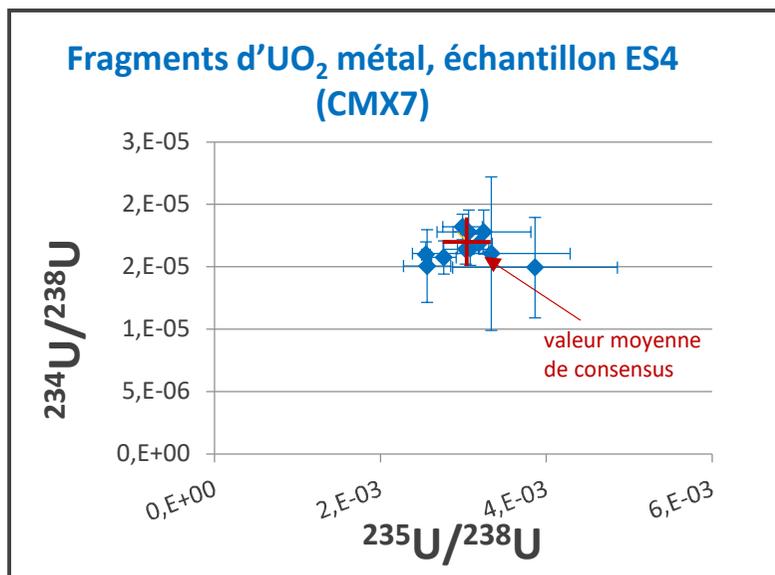
3 Ce mélange est déposé sur un disque de polycarbonate.



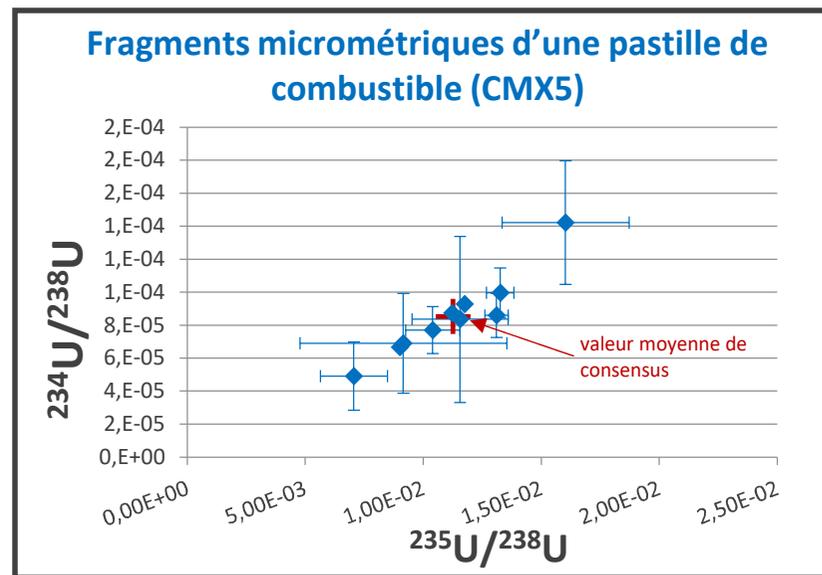
4 L'éthanol s'évapore, la fine couche de collodion permet de fixer les particules sur le disque.

- ▶ Le repérage des particules est possible avec le système optique du laser, si les particules sont de tailles supérieures au micromètre.

Exemples d'applications



- Les rapports isotopiques mesurés sont concordants avec la valeur de consensus.
- La concordance des résultats entre chaque particule nous indique que la composition isotopique du matériau est homogène.
- Les incertitudes relatives de mesure sont en moyenne entre 5 et 15%

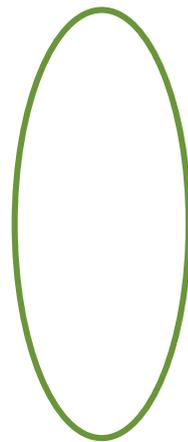


- La dispersion des résultats indique que l'isotopie du matériau est hétérogène à l'échelle de la particule micrométrique.
- L'alignement sur la droite mélange est un indice d'une probable origine commune.

Les performances de la méthode développée nous permet de détecter des mélanges de plusieurs matériaux uranifères de compositions isotopiques différents.

Comparaison des performances avec d'autres méthodes d'analyse par spectrométrie de masse

Exercice CMX7 (2022)



Conclusions - Perspectives

► Réduire les incertitudes de mesure

- Améliorer la méthode mathématique de correction des temps de réponse des détecteurs.
- Améliorer les conditions d'ablation pour diminuer les variations d'intensité brutales des signaux.

► Appliquer la méthode dans le cadre de la lutte contre la prolifération nucléaire

- Poursuivre la collaboration avec l'AIEA sur le développement de cette méthode et évaluer le couplage pour la mesure simultanée des compositions isotopiques de U et du Pu dans des particules de MOX.

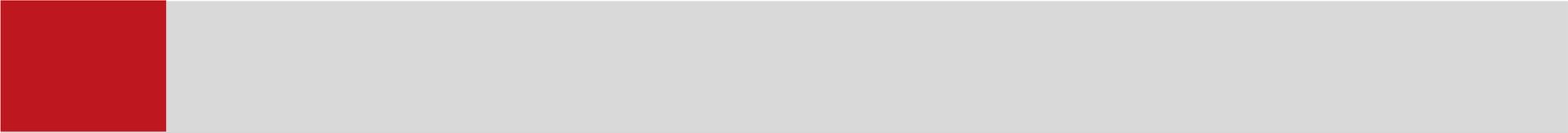
► Comparer nos performances et partager nos expériences avec le JRC Karlsruhe

- Collaboration criminalistique nucléaire

► Evaluation de nouveaux spectromètres de masse (ICP TOF...)

► Evaluation du couplage LA-ICPMS pour doser les impuretés élémentaires dans les concentrés miniers

Thèse de Michael SUSSET en cours sur le sujet.



Merci à Hubert Schoech pour la mise à disposition de photographies et éléments de la présentation.

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - www.cea.fr

