



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Chimie Analytique

Présentée et soutenue par Mialle Sébastien
Le Mardi 29 Novembre 2011

Développements analytiques en spectrométrie de masse
à thermo-ionisation pour l'analyse isotopique de faibles quantités.

JURY

M. Stevenson Ross - Président
Mme Dia Aline - Rapporteur
M. Manhès Gérard - Rapporteur
M. Verbruggen Andre - Examineur
M. Viers Jérôme - Directeur de thèse
Mlle Isnard Hélène - Codirecteur

Ecole doctorale : Sciences de l'univers, de l'environnement et de l'espace
Unité de recherche : GET UMR 5563-CEA Saclay/DEN/DANS/DPC/SEARS/LANIE
Directeur(s) de Thèse : Jérôme Viers

"At first there were very few who believed in the existence of these bodies smaller than atoms. I was even told long afterwards by a distinguished physicist who had been present at my (1897) lecture at the Royal Institution that he thought I had been 'pulling their legs.'"

J.J. Thomson (1936). Recollections and Reflections. G. Bell and Sons: London. p. 341.

Remerciements

Après trois ans et demi passé au LANIE et au 391, je tenais à remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées, qui m'ont aidées et soutenues.

Je pense aux responsables du Département de Physico-Chimie : Stéphane Sarrade, Xavier Vitart, Frédéric Chartier mais aussi aux Chefs de services et de laboratoires et particulièrement : Eric Verdeau, Florence Goutelard, Thomas Vercouter.

Ma thèse n'aurait pas pu être ce qu'elle a été sans deux personnes : Jérôme Viers et Hélène Isnard, mon directeur de thèse et mon encadrante CEA, qui m'ont fait confiance, conseillé, aidé et soutenu durant ces trois années riches en rebondissements.

Je tiens à remercier toutes les personnes du GT PROFIL : Jean Marc Bonnerot, Serge Eymard, Philippe Bienvenu, Gilles Ferlay, Pierre Leveque mais aussi Patrick Bourdot qui m'a accueilli pendant une semaine sur le site de Cadarache pour lister les analyses requises et les incertitudes souhaitées sur ces analyses. J'ai aussi une pensée amicale pour J. Tommasi pour nos discussions autour des codes neutroniques.

Je veux également remercier Steve Locke, ingénieur chez IsotopX, pour les précieuses informations qu'il m'a fournies sur l'Isoprobe-T et pour son aide à résoudre les différents problèmes instrumentaux.

A l'instant où je vais quitter le bâtiment 391, je voulais remercier aussi les personnes de l'ombre qui le font fonctionner : Philippe Deloffre, Benoît Dangelzer, Jean-François Wagner, E. Verdeau.

Je remercie aussi toutes les personnes du LANIE 391, je pense à Michel Aubert que je remercie pour ces précieux conseils sur les TIMS, Anthony Nonell qui m'a apporté aussi une grande aide lors de nombreuses discussions scientifiques. Je remercie aussi Guillaume Stadelmann, pour ces nombreuses blagues et taquineries qui m'ont bien fait rire (jaune) mais aussi pour son aide en chromatographie. Une pensée pour les Céline : Céline Gautier, Céline Caussignac et Céline Cruchet pour leur gentillesse. Je remercie aussi Yvan Laszak pour sa précieuse aide en anglais.

Je remercie également toutes les personnes extérieures au laboratoire qui m'ont grandement aidées durant la thèse. Je pense aux spécialistes du MEB : Alex Chénier, Céline Blanc et leur chef de laboratoire Nadège Caron mais je pense également à Pascale Jégou et Frédéric Miserque qui m'ont permis de réaliser des analyses XPS dans leur laboratoire. Je tiens aussi à remercier Thierry Branger du LNHB qui nous a permis de réaliser des expériences de lyophilisation ainsi que François Thil et Eric Douville pour leur accueil durant une semaine au LSCE.

Je tiens à remercier tous les locataires du pigeonnier qui se sont succédés jusqu'à maintenant pour leur aide et leur soutien. Je pense entre autres à : Mathieu, Alkis, Marco, Christel, Popo, Manu, Sandrine, Anthony, Alex, Sacha et Leslie. Une pensée pour les nombreux autres « pigeons » que je n'ai pu cités. Je remercie également Aurore, Thibault et Yoanna.

Au moment où je suis en train de clôturer ce mémoire, je ne puis m'empêcher de penser à ceux que j'ai rencontrés et qui étaient à ma place, il y a quelques temps, entre autre, Jérémie, Laurent, Georges, Flory-Anne et Alice.

Je remercie très sincèrement et en toute amitié Gabriel Plancque, pour toutes les discussions que l'on a eues durant les trajets en voiture.

J'ai une pensée pour Vivi et son Ed, Carole, Valérie, Michel T. et les nombreuses autres personnes que j'ai pu rencontrer durant ces trois années, entre autres, Vinz, Hawa, Denis, Clarisse, Geneviève, Barbara...

Je remercie M. Stevenson, le Président du Jury, Mme Dia et M. Manhès, les rapporteurs qui ont bien voulu lire ce mémoire ainsi que M. Verbruggen.

Enfin j'ai une pensée particulière pour mes amis qui m'ont soutenus et encouragés durant ces trois années je pense entre autres (et je ne pourrais pas tous les citer) : Marc, Marius, Mariam, Olivia, Benjy, Antony, Trysha....et tous les autres. Et je termine par ceux qui sont les plus importants à mes yeux : ma Famille.

A Tous : Merci.

Sommaire

REMERCIEMENTS	5
AVANT-PROPOS A L'ATTENTION DES LECTEURS	9
RESUME	11
LISTE DES PRINCIPALES NOTATIONS ET ABREVIATIONS	13
LISTES DES FIGURES	15
LISTE DES TABLEAUX	17
INTRODUCTION ET CONTEXTE	19
CHAPITRE 1 :	27
<i>INSTRUMENTATION</i>	27
1.1. INTRODUCTION	29
1.2. HISTORIQUE DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE.....	29
1.3. LA SPECTROMETRIE DE MASSE A THERMO-IONISATION (TIMS).....	31
1.4. SPECTROMETRES DE MASSE A SOURCE PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICPMS).....	47
1.5. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	50
1.6. SPECTROSCOPIE DE PHOTONS X (XPS).....	53
CHAPITRE 2 :	57
<i>SYSTEME DE DETECTION : ETAT DE L'ART ET OPTIMISATION DES DETECTEURS IMPLANTES SUR UN SPECTROMETRE DE MASSE</i>	57
2.1. INTRODUCTION	59
2.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES DETECTEURS EN SPECTROMETRIE DE MASSE	59
2.3. OPTIMISATION DES DETECTEURS IMPLANTES SUR L'ISOPROBE-T	76
2.4. CONCLUSION	91
CHAPITRE 3 :	93
<i>ETUDE DES TECHNIQUES DE DEPOTS</i>	93
3.1. INTRODUCTION	95
3.2. TECHNIQUE DE DEPOTS UTILISEE AU LABORATOIRE.....	95
3.3. DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES METHODES DE DEPOTS	100
3.4. METHODE DEVELOPEE POUR L'OBTENTION D'UN DEPOT HOMOGENE.....	102
3.5. CARACTERISATION DU DEPOT DE NEODYME EN XPS.....	102
3.6. COMPARAISONS ANALYTIQUES ENTRE LA TECHNIQUE « LABORATOIRE » ET LA TECHNIQUE « SANS CHAUFFAGE »	107
3.7. CONCLUSION DU CHAPITRE	114
CHAPITRE 4 :	117
<i>CONSOMMATION TOTALE, FAIBLES SIGNAUX ET APPLICATIONS</i>	117
4.1. INTRODUCTION	119
4.2. REDUCTION DES QUANTITES EN UTILISANT LES CAGES DE FARADAY	120
4.3. CONSOMMATION TOTALE ET REDUCTION DES QUANTITES EN UTILISANT LES DETECTEURS DE TYPE CHANNELTRON.	138
4.4. CONSOMMATION TOTALE UTILISANT L'ELECTRODE DE DALY ET CAGES DE FARADAY.....	143
4.5. POTENTIALITES DE LA CONSOMMATION TOTALE POUR L'OBTENTION DE VALEURS DE REFERENCE POUR ER, YB ET DY	145
4.6. CONCLUSION	150
CHAPITRE 5 :	151
<i>TRAITEMENT DES DONNEES OBTENUES EN CONSOMMATION TOTALE</i>	151
5.1. INTRODUCTION	153
5.2. ASSURANCE QUALITE : PROFILS D'EXACTITUDE ET AUTRES CONTROLES.....	153
5.3. FILTRES DE DONNEES SUR LES FAIBLES SIGNAUX.....	156
5.4. CONSOMMATION TOTALE ET LOI DE RAYLEIGH	158
5.5. CONCLUSION DU CHAPITRE	165

CHAPITRE 6 :	167
COMPARAISONS INTER-TECHNIQUES POUR LES FAIBLES SIGNAUX	167
6.1. INTRODUCTION	169
6.2. INTERCOMPARAISON SUR LES CIBLES DES EXPERIENCES PROFIL-R.....	170
6.3. APPLICATION EN GEOSCIENCES : NEODYME EXTRAIT D'EAUX DE RIVIERES.....	179
6.4. CONCLUSION DU CHAPITRE	187
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	189
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	195
LES ANNEXES	207
ANNEXE A : LISTE DES STANDARDS ISOTOPIQUES D'URANIUM UTILISES	209
ANNEXE B : STANDARD ISOTOPIQUE JNDI-1	209
ANNEXE C : LISTE DES SOLUTIONS NATURELLES UTILISEES	210
ANNEXE D : VALEURS DE DUBOIS ET AL. UTILISEES DANS CES TRAVAUX	210
ANNEXE E : VALIDATION DE LA METHODE POUR TOUS LES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU NEODYME SUR LE SECTOR 54	211
ANNEXE F : ANALYSES EN CONSOMMATION TOTALE EN UTILISANT L'EUROPIUM SUR LES CHANNELTRON	212
ANNEXE G : ANALYSES EN CONSOMMATION TOTALE DE L'ERBIUM, YTTERBIUM, ET DYSPROSIUM	213
ANNEXE H : ANALYSES EN MULTICOLLECTION STATIQUE DE L'ERBIUM, YTTERBIUM, ET DYSPROSIUM	214
ANNEXE I : ANALYSES ICPMS DES EAUX DE RIVIERES 1^{ERE} SERIE ECHANTILLONS SENG	215
ANNEXE J : ANALYSES ICPMS DES EAUX DE RIVIERES 1^{ERE} SERIE ECHANTILLONS KAR	217
ANNEXE K : ANALYSES ICPMS DES EAUX DE RIVIERES 2^{EME} SERIE ECHANTILLONS OR	219
ANNEXE L : ANALYSES ICPMS DES EAUX DE RIVIERES 2^{EME} SERIE ECHANTILLONS SENG	221

Avant-propos à l'attention des lecteurs

L'étude réalisée dans ce mémoire présente les résultats de mesures isotopiques, sauf cas exceptionnel qui sera précisé, tous les rapports isotopiques mesurés sont donnés en rapports de nombre d'atomes. Afin de ne pas surcharger les notations, ces rapports seront notés ${}^i\text{X}/{}^j\text{X}$ où ${}^i\text{X}$ et ${}^j\text{X}$ désignent deux isotopes du même élément. Cette notation sera préférée aux notations officielles : $n(\text{X-i})/n(\text{X-j})$ recommandées par l'IUPAC.

En outre dans cette étude, une technique d'acquisition recensée dans la littérature sous de nombreux noms : évaporation totale, vaporisation totale, ou en anglais « total evaporation », « total flash evaporation » sera utilisée. Dans notre étude, c'est la dénomination consommation totale qui sera privilégiée afin d'être en accord avec la dénomination utilisée dans le laboratoire.

Enfin, l'auteur de la thèse souhaite signaler que la dénomination « Channeltron », qui désigne les multiplicateurs d'électrons à dynode continue, est considérée dans ce mémoire comme un nom propre.

Résumé

Dans le cadre d'un axe d'orientation de la loi Bataille sur la gestion des déchets nucléaires, des expériences ont été menées dans le réacteur à neutrons rapides Phénix. Certaines d'entre elles ont consisté en l'irradiation de plusieurs poudres enrichies en un isotope. Ces irradiations vont permettre, par détermination de la composition élémentaire et isotopique de ces échantillons, d'obtenir des données nucléaires de base afin d'étudier la faisabilité de la transmutation. Un des enjeux du projet provient du fait que de faibles quantités de poudres ont été initialement introduites et en conséquence certains produits issus de l'irradiation sont présents en très faibles quantités (nanogramme). L'objectif de cette étude est le développement de méthodes analytiques innovantes pour l'analyse de ces faibles quantités par spectrométrie de masse à thermo-ionisation, technique dans laquelle l'échantillon est déposé sur un filament métallique en vue de son évaporation, son ionisation et sa séparation en masse. Quatre grands axes d'étude ont ainsi été explorés : i) le développement de méthode d'analyse en consommation totale avec traitement des données obtenues, ii) l'étude des potentialités pour la mesure isotopique de nouveaux systèmes de détecteurs, iii) l'étude des techniques de dépôt de l'échantillon sur le filament afin d'améliorer la robustesse de la technique, et iv) enfin la comparaison des données obtenues avec d'autres techniques de spectrométrie de masse. Ces développements ont permis d'analyser des quantités de l'ordre du nanogramme sur des échantillons issus des expériences d'irradiation avec des incertitudes en adéquation avec les attentes des neutroniciens. Au-delà de l'atteinte des objectifs analytiques, cette étude a permis de proposer une technique de dépôt homogène de l'échantillon sur le filament et qui améliore la robustesse de la méthode pour des quantités déposées de l'ordre du nanogramme. De plus, des premières mesures sur des multiplicateurs d'électrons en consommation totale ont été réalisées et ont permis de mesurer des quantités allant jusqu'à quelques centaines de femtogrammes. Plusieurs échantillons irradiés mais aussi des échantillons naturels d'eaux de rivières ont pu être analysés en utilisant les procédures analytiques mises en place et ont fait l'objet d'une comparaison avec une autre technique analytique la spectrométrie de masse à source plasma et système multicollection (MC-ICPMS).

Mots-clés : déchets nucléaires, transmutation, spectrométrie de masse à thermo-ionisation, consommation totale, faibles quantités, technique de dépôts.

Liste des principales notations et abréviations

Abréviations	Significations
PROFIL-R	Campagne d'irradiation sous un flux de neutrons rapides dans un réacteur à neutron rapide
PROFIL-M	Campagne d'irradiation sous un flux modéré de neutrons dans un réacteur à neutron rapide
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
COFIT	Combustible et Filières de Transmutation
LANIE	Laboratoire d'Analyse Nucléaire Isotopique et Elementaire
σ	Ecart-type
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
n	Nombre de mesures
ALIX	Combustible de réacteur à eau pressurisée
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
PF	Produits de Fission
GET	Laboratoire de Géosciences et Environnement de Toulouse
MC-ICPMS	Spectromètre de Masse à source Plasma à Couplage Induit MultiCollection
UOx	Combustible d'Oxyde d'Uranium
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
RNR	Réacteur à Neutrons Rapides
Q-ICPMS	Spectromètre de Masse à source Plasma à Couplage Induit Quadripolaire
HMB/HMBA	Acide 2-Hydroxy-MethylButyrique
cps	Coups par seconde
L7...H6	Notations utilisées pour les détecteurs du TIMS (L : Low, H : High)
Ax	Détecteur axial
u	Unité de masse atomique
j	Justesse
TIMS	Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation
MOx	Mélange d'Oxydes d'uranium et d'oxydes de plutonium
C/E	Ecart Calculs / Expérience
ANDRA	Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs
BàG	Boîte à Gants
ALARA	As Low As Reasonable Achievable
MEB	Microscope Electronique à Balayage
XPS	Spectroscopie de Photons X
EDS	Spectroscopie Dispersive en Energie

Listes des Figures

Figure 1 : Photographie représentant à gauche le boîtier contenant les poudres des expériences PROFIL et à droite le corps dans lequel a été placé le boîtier.	23
Figure 2 : fig. a cas où $W > EI$, le rendement d'ionisation diminue avec l'augmentation de la température, Fig b cas où $W < EI$, le rendement d'ionisation augmente avec la température	35
Figure 3 : Schéma illustrant la configuration triple filaments	36
Figure 4 : Schéma représentant le système de focalisation sur un instrument de type VG.....	39
Figure 5 : Profil d'une analyse en consommation totale.....	44
Figure 6 : Schéma d'une torche ICP	48
Figure 7 : Analyseur quadripolaire.....	50
Figure 8 : Interactions électrons-matière.....	51
Figure 9 : Principe de fonctionnement de l'XPS	54
Figure 10 : Un Channeltron.....	66
Figure 11 : Représentation des différentes couches d'un Channeltron.....	67
Figure 12 : Détecteur de Daly	71
Figure 13 : Electrode de Daly.....	71
Figure 14 : Détermination des Tau gain et Tau Time sur l'Isoprobe-T	77
Figure 15 : Carte de contrôle des gains d'intercalibration pour la cage de Faraday H5.	79
Figure 16 : Optimisation du photomultiplicateur	81
Figure 17 : Optimisation du discriminator voltage.....	81
Figure 18 : Test de plat de pic pour optimiser la tension appliquée sur l'électrode de Daly	82
Figure 19 : Principe de fonctionnement du WARP.....	83
Figure 20 : Optimisation de la lentille de retard.....	83
Figure 21 : Optimisation de la lentille d'entrée	84
Figure 22 : Optimisation de la tension appliquée aux bornes du Channeltron.....	85
Figure 23 : Optimisation du Discriminator Voltage d'un Channeltron	85
Figure 24 : Détermination du temps mort en utilisant la "méthode des droites" pour un Channeltron.	87
Figure 25 : Détermination du temps mort en utilisant la méthode des "Ecart-types"	87
Figure 26 : Ecart entre la valeur corrigée et la valeur mesurée, exprimé en %, à différentes valeurs de temps mort et d'intensité dans le cas des Channeltron	89
Figure 27 : Test de linéarité sur un Channeltron.	90
Figure 28: Première observation au microscope électronique à balayage d'un dépôt de 50 ng de néodyme réalisé par la méthode classique du laboratoire.....	96
Figure 29 : Analyse ponctuelle EDS sur deux zones du filament.	97
Figure 30 : Observation au MEB et analyse EDS des particules de néodyme qui se trouvent à la périphérie du dépôt	97
Figure 31 : Photographie, cartographie, et cartographie retraitée du dépôt de néodyme	98
Figure 32 : Le dépôt en couronne diffuse dans un espace moins restreint que si le dépôt était centré au milieu du filament.....	98
Figure 33 : Forme du dépôt par un chauffage infrarouge.....	100
Figure 34 : Schéma du montage par chauffage ponctuel.....	101
Figure 35 : Forme du dépôt par chauffage ponctuel.....	101
Figure 36 : Photographie, cartographie et cartographie retraitée du dépôt en supprimant le chauffage	102
Figure 37 : Spectre XPS d'un filament de rhénium dégazé vierge.....	103
Figure 38 : Spectre XPS du rhénium au centre du dépôt.....	104
Figure 39 : Spectre de l'orbitale $3d_{5/2}$ du Néodyme.	105
Figure 40 : A gauche, Spectre XPS de l'oxygène en dehors du dépôt, à droite celui sur le dépôt.	105
Figure 41 : Spectre XPS du niveau de cœur $3d_{5/2}$ du néodyme pour des quantités déposées de 2 ng.	106
Figure 42 : Taux d'oxydes formés en fonction du type de dépôt.....	108
Figure 43 : Répartition des rendements d'ionisation calculés sur les échantillons de néodyme.	110
Figure 44 : Rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sur des solutions de Nd naturel en diminuant les quantités.	124
Figure 45 : Rapport $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ sur une solution naturelle d'euporium en diminuant les quantités déposées	125
Figure 46 : Résultats obtenus sur le rapport $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ pour des quantités déposées variant de 0,25 à 1 ng classés en fonction du signal collecté	126

Figure 47 : Etapes de préparation du combustibles ALIX avant son arrivée au LANIE	129
Figure 48 : Etapes de préparation des cibles avant leur arrivée au LANIE.....	130
Figure 49 : Chaîne de filiation associée à l'irradiation de la cible ^{235}U	131
Figure 50 : Chaîne de filiation de la cible $^{243+241}\text{Am}$ dans les expériences PROFIL-R.....	132
Figure 51 : Chromatogramme du combustible ALIX.	134
Figure 52 : Variation des gains d'intercalibration en fonction de la masse	140
Figure 53 : Gains d'intercalibration mesurés sur une période de 5 mois	141
Figure 54 : Profils de consommation obtenus sur les Channeltron	142
Figure 55 : Résultats obtenus pour l'analyse isotopique de l'euporium classés en fonction du signal collecté sur l'isotope majoritaire	142
Figure 56 : Profil d'exactitude pour la méthode d'analyse de faibles quantités en consommation totale développée dans cette étude.....	155
Figure 57 : Carte de contrôle pour le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour des quantités de 50 ng de néodyme déposées sur le filament.	156
Figure 58 : Profils de consommation totale où sont représentés : un profil classique et deux profils atypiques	157
Figure 59 : A gauche profil de consommation totale sur l'isotope ^{144}Nd . A droite illustration du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en fonction du temps	157
Figure 60 : Profil de consommation totale sur l'isotope ^{144}Nd	162
Figure 61 : Etude des premiers instants de l'évaporation pour deux mesures (A et B).	163
Figure 62 : Etude des 5 premiers pourcents de l'évaporation pour les échantillons.....	164
Figure 63 : Comparaison loi de Rayleigh avec la mesure pour le rapport $(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{vapeur}}$ mesuré.	165
Figure 64 : Ouverture et récupération des cibles lanthanides.....	171
Figure 65 : Chaîne de filiation de la cible ^{153}Eu	171
Figure 66 : Chaîne de filiation de la cible ^{155}Gd à gauche, celle de la cible ^{156}Gd à droite	172
Figure 67 : Intercomparaison sur deux rapports isotopiques entre les 3 techniques utilisées pour la cible ^{155}Gd irradiée.....	178
Figure 68 : Carte de la Russie présentant les deux sites d'échantillonnage	180
Figure 69 : Schéma du montage de couplage IC -Q-ICPMS	181
Figure 70 : Chromatogramme obtenu pour la séparation des lanthanides contenus dans les eaux de rivières	183
Figure 71 : Corrélation entre la concentration de Fe et de Nd dans les échantillons d'eaux de rivière	187

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Liste des cibles irradiées dans Phénix pour les expériences PROFIL-R et PROFIL-M.....	22
Tableau 2 : Energies de première ionisation et rendements d'ionisation théoriques des éléments étudiés	33
Tableau 3 : Fonction de travail et température de fusion des éléments utilisés pour les filament	33
Tableau 4 : Caractéristiques d'un détecteur idéal	62
Tableau 5 : Forces et faiblesses de différents types de détecteurs.....	75
Tableau 6: Tau gain et tau times des cages de Faraday utilisées dans cette étude	78
Tableau 7 : L'Entrance Voltage varie en fonction de la position du détecteur.....	86
Tableau 8 : Temps morts des différents détecteurs avec les incertitudes associées.	88
Tableau 9 : Récapitulatif des paramètres des multiplicateurs d'électrons	90
Tableau 10 : Résultats des analyses à 2 ng de standard de Nd JNdi-1 (Données brutes).....	111
Tableau 11 : Résultats des analyses à 2 ng de standard Nd JNdi-1 (Filtrées à 2σ)	112
Tableau 12 : Résultats des analyses sur le standard Nd JNdi-1 à 350 pg (données brutes)	113
Tableau 13 : Résultats des analyses sur le standard JNdi-1 à 350 pg (données filtrées).....	114
Tableau 14: Synthèse bibliographique des différentes méthodes d'acquisition et des quantités de Nd déposées sur le filament en TIMS.	121
Tableau 15 : Principales différences entre une procédure dite classique de consommation totale et les procédures pour les faibles quantités.....	122
Tableau 16 : Comparaison entre l'Isoprobe-T et le Sector 54 pour 1 ng déposé sur le filament.....	127
Tableau 17 : Objectifs analytiques à atteindre sur le combustible ALIX.....	129
Tableau 18 : Cibles ^{235}U et $^{241+243}\text{Am}$ des expériences PROFIL : abondances isotopiques initiales, objectifs analytiques et quantités théoriques de Nd formées.....	132
Tableau 19 : Rapports isotopiques de la fraction Nd du combustible ALIX.....	136
Tableau 20 : Rapports isotopiques du néodyme pour la cible ^{235}U pour une quantité déposée de 2 ng	137
Tableau 21 : Rapports isotopiques du néodyme sur les deux répliques de la cible $^{241+243}\text{Am}$	138
Tableau 22 : Séquences d'analyse utilisées pour la mesure des gains	139
Tableau 23 : Rapport $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ du standard NBS SRM U010 en consommation totale en utilisant l'Electrode de Daly et une cage de Faraday.....	144
Tableau 24 : Signal collecté et rendement d'ionisation pour chaque élément étudié	146
Tableau 25 : Valeurs de références obtenues pour Dy, Yb, Er et leurs incertitudes associées.	149
Tableau 26 : Objectifs analytiques sur les cibles étudiées.....	173
Tableau 30 : Résultats obtenus sur la cible ^{153}Eu en MC-ICPMS et TIMS.....	174
Tableau 28 : Résultats obtenus pour le blanc de la cible non irradiée ^{155}Gd	177
Tableau 29 : Rapports isotopiques mesurés sur la cible irradiée de ^{155}Gd en utilisant les différentes techniques.....	177
Tableau 30 : Résultats analytiques sur la cible non irradiée ^{156}Gd et sur la cible irradiée	178
Tableau 31 : Résultats obtenus en TIMS et en MC-ICPMS sur le standard de Néodyme JNdi-1.	184
Tableau 32 : Résultats obtenus sur la série d'eaux de rivières analysées en TIMS pour des quantités déposées de 2 ng.	185
Tableau 33 : Résultats obtenus sur la série d'eaux de rivières analysée en MC-ICPMS sur le Neptune	186

Introduction et Contexte



Le réacteur Phénix

La loi n°91-1381 du 30 décembre 1991, dite loi Bataille du nom du Rapporteur de la loi Christian Bataille promulguée sous le gouvernement d'Edith Cresson est la première loi à avoir fixé les orientations relatives à la gestion des déchets nucléaires de moyenne et longue vie¹. Outre la création de l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs), la définition de processus démocratiques et réglementaires sur la gestion des déchets, et l'information des populations, cette loi définit trois grands axes de recherches et développements :

- Axe 1 : Séparation et Transmutation² des éléments radioactifs à vie longue
- Axe 2 : Possibilité de stockage dans les formations géologiques profondes
- Axe 3 : Etude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface.

Elle a été refondue, comme elle le prévoyait, dans la loi n°2006-739 du 28 juin 2006, après un retour d'expérience de 15 ans. Cette dernière complète, précise et réaffirme les 3 grands axes d'orientation prévus en 1991 et fixe des dates importantes pour ces trois grands axes :

- pour l'axe 1 : un premier bilan doit être réalisé en 2012 entre les différentes filières de transmutation, et en fonction des résultats un prototype pourrait être construit à partir de 2020 (prototype ASTRID). Un développement industriel est envisagé en 2040.
- pour l'axe 2 : la loi exige dorénavant que le processus de stockage soit réversible et que la procédure d'autorisation de stockage puisse être instruite en 2015 pour une mise en exploitation effective en 2025.
- pour l'axe 3 : la loi exige qu'en 2015 de nouvelles structures d'entreposage soient créées ou que les structures existantes soient modifiées et la notion de « vie longue » pour l'entreposage est abandonnée.

C'est dans le cadre de l'axe 1 de recherches et de développements que s'inscrit un projet majeur du CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) : le projet COFIT (Combustibles et Filières de Transmutation) en charge de la caractérisation du comportement des combustibles et des actinides mineurs par des examens non destructifs et destructifs après leur irradiation en réacteur à neutrons rapides (Phénix ou autre réacteur expérimental). Ces examens visent à évaluer la tenue en réacteur de ces objets et à mesurer, pour les plus intéressants, leurs compositions élémentaires et isotopiques après irradiation. Dans ce projet, figure le programme d'irradiation PROFIL dans lequel sont réalisées les deux

¹ Déchets dont la nocivité dépasse les 300 ans.

² Transmutation : Procédé qui consiste à transformer un isotope en produits moins nocifs dans le cadre de la gestion des déchets nucléaires. Les phénomènes mis en jeu sont soit la fission pour les actinides soit l'activation neutronique pour tous les isotopes à vie longue.

campagnes PROFIL-R et PROFIL-M. Il s'agit de deux expériences de physique à caractère fondamental qui visent à obtenir des informations précises sur les données nucléaires de base telles que les sections efficaces³ de certains isotopes d'intérêts dans la Physique des Réacteurs en particulier pour les études liées aux réacteurs dits de 4^{ème} génération et à la transmutation des radionucléides à vie longue [1]. L'obtention de ces informations nécessite la mesure intégrale de taux de réaction. Ils sont déterminés par comparaison de l'inventaire isotopique des échantillons avant et après leur irradiation [2].

Les deux expériences PROFIL R et M consistent en l'irradiation dans le réacteur Phénix à Marcoule de petites capsules contenant une faible masse (environ 5 mg) de poudre d'un élément d'intérêt fortement enrichi en un isotope dans deux spectres neutroniques différents : l'un caractéristique d'un Réacteur à Neutrons Rapides au sodium (RNR) (PROFIL-R), l'autre correspondant à un spectre dit modéré (PROFIL-M) [3, 4]. Ces poudres sont représentatives des actinides et Produits de Fission (PF) d'un combustible. Le Tableau 1 donne la liste complète des poudres irradiées dans Phénix. Ainsi, 34 isotopes représentant les PF d'un combustible nucléaire, 1 échantillon de bore (modérateur⁴ utilisé en réacteur) et 11 isotopes représentant les actinides ont été sélectionnés pour ces deux campagnes d'irradiation.

Produits de fission et modérateur présents dans PROFIL-R et M	Actinides présents dans PROFIL-R et M
Bnat, ⁸⁷ Rb, ⁹¹ Zr, ⁹² Zr ⁹⁵ Mo, ⁹⁷ Mo, ¹⁰⁰ Mo, ⁹⁹ Tc, ¹⁰¹ Ru, ¹⁰² Ru, ¹⁰⁴ Ru, ¹⁰³ Rh ¹⁰⁴ Pd, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁰⁶ Pd, ¹⁰⁷ Ag, ¹⁰⁹ Ag ¹²⁹ I, ¹³³ Cs, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr ¹⁴³ Nd, ¹⁴⁵ Nd, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁴⁹ Sm, ¹⁵⁰ Sm, ¹⁵² Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁴ Gd, ¹⁵⁵ Gd, ¹⁵⁶ Gd, ¹⁵⁷ Gd	²³² Th, ²³³ U, ²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁸ U ²³⁷ Np, ²³⁸ Pu, ²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu, ²⁴² Pu, ²⁴¹⁺²⁴³ Am, ²⁴¹ Am, ²⁴³ Am, ²⁴⁴ Cm

Tableau 1 : Liste des cibles irradiées dans Phénix pour les expériences PROFIL-R et PROFIL-M. Les cibles qui ont été étudiées dans cette thèse sont indiquées en gras.

En général, 2 à 4 exemplaires de chaque échantillon ont été prévus à l'exception de l'isotope ²³⁵U pour lequel 9 échantillons distincts ont été irradiés car les données isotopiques et élémentaires obtenues sur ces cibles permettent un recalage des codes neutroniques. Elles donnent, en effet, accès à la détermination expérimentale de la fluence⁵ ou au taux de combustion en fissions⁶. Ces poudres, sont introduites dans des capsules, composées de deux parties soudées et étanches appelées : boîtier pour la partie interne et corps pour l'externe (Figure 1), puis ces dernières ont été placées dans des aiguilles [2].

³ Grandeur physique qui traduit la capacité qu'un atome produise un type de réaction lorsqu'il rentre en contact avec un neutron. Dans le nucléaire, on parle de sections efficaces de capture, de diffusion, ou de fission.

⁴ Élément qui permet de capter des neutrons et par conséquent qui permet de ralentir ou de stopper le réacteur.

⁵ Intégrale d'une densité de particules sur un intervalle de temps donné.

⁶ Pourcentages de noyaux d'actinides consommés ou disparus par fission.

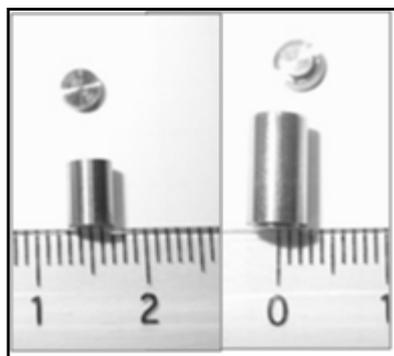


Figure 1 : Photographie représentant à gauche le boîtier contenant les poudres des expériences PROFIL et à droite le corps dans lequel a été placé le boîtier.

La campagne d'irradiation a duré deux ans pour chaque expérience (de 2003 à 2005 pour PROFIL-R et de 2006 à 2008 pour PROFIL-M) puis les aiguilles ont été ensuite sorties du réacteur puis refroidies dans des piscines pendant encore deux années. Elles sont ensuite découpées en cellules blindées et les capsules sont récupérées. Initialement, il était prévu de retirer uniquement le corps et de dissoudre simultanément la poudre et le boîtier. Or cette méthode a dû être abandonnée pour plusieurs raisons techniques et analytiques. En effet, certains produits d'activation du boîtier sont très irradiants induisant de forts débits de doses pour les analystes manipulant en boîte à gant (BàG). De plus, certains éléments composant le boîtier tel que le molybdène (Tableau 1), sont aussi des éléments d'intérêt dans les expériences PROFIL, par conséquent la dissolution totale ou partielle du boîtier entraînerait une contamination de ces cibles. Enfin, une quantité importante du boîtier dans les solutions contenant les cibles impliquerait systématiquement une multiplication des étapes de chimies séparatives augmentant ainsi les incertitudes sur les mesures isotopiques et élémentaires souhaitées.

Afin de s'affranchir de ces difficultés, un outil spécifique de récupération a été conçu et implanté en cellule blindée dans les installations CHICADE et ATALANTE situées sur les centres de Cadarache et Marcoule [2]. Une fois la poudre récupérée, elle est dissoute et envoyée au Laboratoire d'Analyses Nucléaires Isotopiques et Élémentaires (LANIE) pour la réalisation des analyses élémentaires ou isotopiques. Les analyses sont précédées de deux étapes importantes :

- une analyse qualitative des cibles afin de caractériser tous les éléments présents après irradiation est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire à source à plasma à couplage induit (Q-ICPMS). Cette étape est cruciale car elle permet de déterminer le taux de récupération de poudre.
- plusieurs séparations chimiques qui ont pour objectif la récupération de fractions pures avant analyse par spectrométrie de masse. Ce sont soit des séparations par

chromatographie gravitationnelle sur résine échangeuse d'ions soit des séparations par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) par échange de cations et complexation en fonction des éléments à séparer [5, 6]. Ces étapes de chimie séparative engendrent plusieurs contraintes pour l'étape d'analyse. En effet, le taux de récupération des éléments après séparation n'est pas toujours maximal réduisant encore la quantité d'échantillons disponibles et les réactifs (acides) utilisés durant ces étapes peuvent induire une contamination naturelle pouvant biaiser les mesures. De plus, certains complexants organiques peuvent inhiber partiellement ou totalement l'ionisation de l'élément lors de son analyse dans les sources à thermo-ionisation.

Après ces étapes de séparations chimiques, les analyses élémentaires et isotopiques sont réalisées à l'aide de techniques de spectrométrie de masse. Les cibles PROFIL présentent plusieurs défis analytiques pour le laboratoire de par la diversité des éléments analysés mais aussi de par la nature des cibles et les quantités initiales de poudre mises en œuvre. En effet toutes ces cibles, initialement, enrichies à plus de 99% en un seul isotope, peuvent produire : soit des isotopes du même élément soit d'autres produits qui seront formés en très faibles quantités puisque seulement quelques milligrammes d'élément sont initialement présents. Malgré les faibles quantités, les analyses de « traces » doivent satisfaire les impératifs en termes d'incertitudes fixés par les neutroniciens [7]. Les objectifs pour les incertitudes analytiques sont fixées pour chaque cible et chaque isotope d'intérêt dans la cible étudiée mais en règle générale, des incertitudes analytiques de l'ordre de quelques pour mille sur les analyses isotopiques et inférieures à 1% pour les analyses élémentaires doivent être rendues afin de minimiser les incertitudes liées à l'expérimentation dans l'incertitude globale des calculs de codes neutroniques.

L'objectif de cette thèse est donc consacré au développement de méthodes d'analyse isotopique d'éléments ou isotopes présents à de très faibles quantités sur des cibles issues des expériences PROFIL. Deux éléments, qui présentent un intérêt majeur pour les neutroniciens : l'euporium et le néodyme, seront particulièrement étudiés. Cette étude s'inscrit dans le cadre plus global de la réduction des quantités à analyser dans les laboratoires du nucléaire pour répondre à une exigence réglementaire en termes de radioprotection qui reprend le principe ALARA (As Low As Reasonably Achievable)⁷. Les analyses isotopiques étant réalisées soit par Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif et Multi-Collection (MC-ICPMS)

⁷ Ce terme signifie que les techniques analytiques mises en œuvre doivent avoir un impact minime sur le plan environnemental avec la gestion des déchets radioactifs mais aussi sur le plan sanitaire en limitant l'exposition des analystes aux radiations auxquels s'ajoutent des raisons économiques (le coût de traitement des déchets radioactifs étant 100 à 1000 fois supérieur au traitement des déchets classiques).

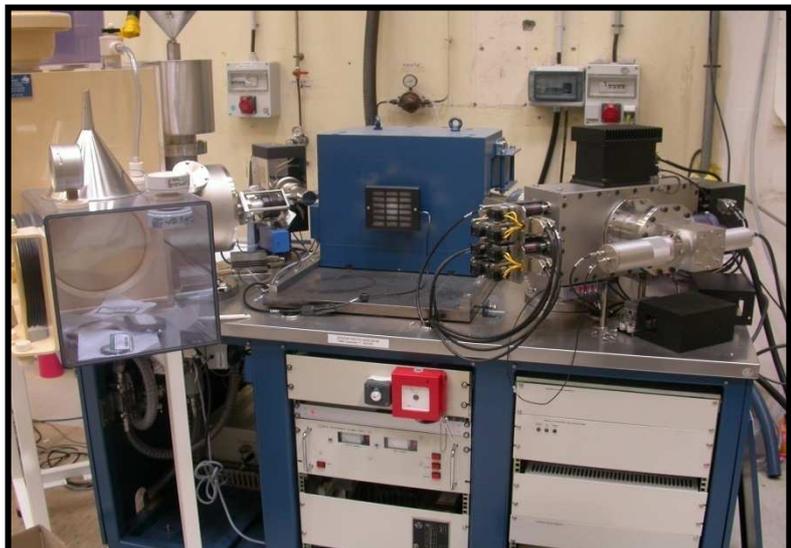
soit par Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS), il a été décidé dans cette étude se focaliser essentiellement sur les développements analytiques sur la technique TIMS car celle-ci présente de nombreux avantages dans le domaine nucléaire. En effet, il s'agit d'une technique robuste, automatisée qui est arrivée à maturité et qui domine encore le parc analytique dans ce domaine. En TIMS, l'échantillon, déposé sur un filament est évaporé et ionisé par chauffage du filament sous vide et les ions ainsi produits sont séparés et détectés. Afin de pouvoir analyser ces faibles quantités d'éléments ou d'isotopes, les développements ont été réalisés autour des quatre grands axes d'orientations :

- i) l'amélioration de la technique de dépôt et de l'ionisation permettant à partir d'une même quantité d'échantillon d'augmenter la quantité d'ions collectés,
- ii) le système de détection des spectromètres,
- iii) le développement de méthodes d'analyse associées à des études de traitement des données pour la mesure de faibles signaux
- iv) la comparaison des mesures obtenues en TIMS avec d'autres techniques de spectrométrie de masse dont notamment l'ICPMS à multi-collection

Pour répondre à cette problématique, l'étude se divisera en six chapitres. Le premier d'entre eux rappellera les grands principes de fonctionnement des spectromètres de masse à thermo-ionisation ainsi que les autres techniques analytiques utilisées dans cette étude. Puis la seconde partie présentera un état de l'art sur les systèmes de détection dédiés à l'analyse de faibles signaux. Il abordera en particulier les types de détecteurs présents sur les spectromètres de masse utilisés au cours de cette thèse. Une étude détaillée de leur optimisation complétera cette partie. Le troisième chapitre s'intéressera à la technique de dépôts de l'échantillon sur le filament et à son impact sur l'analyse isotopique. La quatrième partie mettra en évidence les développements réalisés sur les méthodes de consommation totale en TIMS pour pouvoir mesurer de faibles quantités de matière. Elle présentera aussi les premiers résultats obtenus sur des échantillons irradiés. Ensuite, le cinquième chapitre traitera de la validation des méthodes mises au point par des outils statistiques, du contrôle des mesures et du retraitement des données. Enfin, dans un dernier chapitre, des mesures isotopiques réalisées en TIMS sur des échantillons nucléaires et des échantillons d'eaux de rivière seront comparées à des mesures isotopiques sur ces mêmes échantillons mesurées en MC-ICPMS. Cette comparaison permettra de mettre en avant les avantages, limitations et nouvelles potentialités des deux techniques.

Chapitre 1 :

Instrumentation



Un spectromètre de masse à thermo-ionisation

1.1. Introduction

Ce chapitre décrit les techniques analytiques et les types d'instruments utilisés au cours de cette thèse. Il s'attache à décrire la technique de la Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS) dans son intégralité puisqu'il s'agit de la principale technique utilisée dans cette étude. Ainsi, les principes généraux de la technique ainsi que les caractéristiques des deux générations de TIMS (Isoprobe-T et Sector 54) utilisés dans cette thèse seront rappelés. Ils sont implantés dans une zone contrôlée verte⁸ du Laboratoire d'Analyses Nucléaires Isotopiques et Élémentaires (LANIE). Ces deux instruments sont équipés d'une boîte à gant autour de la source afin de pouvoir analyser des échantillons radioactifs. Au cours de la thèse, seul le Sector 54 disposait d'une boîte à gants (BàG) confinée, maintenue en légère dépression (-40 mBar) pouvant ainsi permettre l'analyse d'échantillons radioactifs. Les principales différences de fonctionnement des deux instruments seront mises en avant et explicitées dans le texte.

Les autres techniques utilisées seront décrites plus brièvement. Il s'agit de la Spectrométrie de Masse à source Plasma à Couplage Inductif Multi-Collection (MC-ICPMS), technique utilisée pour l'analyse isotopique et de la Spectrométrie de Masse à source Plasma à Couplage Inductif Quadripolaire (Q-ICPMS), utilisée dans diverses applications (analyses élémentaires, détecteur pour couplage avec la chromatographie ionique, mesures isotopiques...). Ces deux techniques permettront notamment de réaliser des comparaisons avec les résultats obtenus en TIMS.

Des techniques d'analyses de surface telles que le Microscope Electronique à Balayage (MEB) ou bien la Spectroscopie de Photons X (XPS), ont aussi été utilisées afin d'observer et de caractériser les dépôts sur filaments effectués en TIMS et en conséquence leurs principes seront décrits dans cette partie.

1.2. Historique de la spectrométrie de masse

Les prémisses de la spectrométrie de masse remontent à la fin du 19^{ème} siècle avec la découverte de raies positives dans un tube à décharges sous faible pression par Goldstein.

⁸ Selon l'arrêté du 15 mai 2006 : une zone contrôlée verte se définit comme une zone où un travailleur peut recevoir entre 7,5 µSv et 25 µSv de dose efficace (somme des doses équivalentes pondérées délivrées par des exposition internes et externes aux différents tissus de rayonnement sur une heure sur le corps entier et entre 0,2 mSv et 0,65 mSv en dose équivalente (dose absorbée par le tissu pondérée suivant le type de rayonnement) aux extrémités (doigts). La limite annuelle en dose efficace pour un travailleur en zone contrôlée est de 20 mSv.

Wien montre par la suite qu'elles sont déviées par des champs magnétiques ou électriques et qu'il s'agit en conséquence de particules positivement chargées et prouve en mesurant les champs que ces particules ont une masse similaire à celle de l'hydrogène.

Mais c'est seulement en 1913, que Thomson arriva à mettre en évidence à l'aide d'un appareil à déflexion magnétique l'existence de deux isotopes du néon ($m/z= 20$ et 22 u.) [8]. Ce premier instrument fut dénommé spectrographe à parabole en raison de la trajectoire parabolique des ions.

En 1918, Dempster va concevoir un appareil à secteur magnétique plus sophistiqué [9] à focalisation de direction et en 1922 il y adapte une source à impact électronique qui permet l'ionisation de molécules en milieux gazeux via un faisceau d'électrons généré par un filament. En même temps, Aston construit un spectrographe qui lui a permis de déterminer les masses de la plupart des éléments ainsi que leur distribution. Par ces travaux, Aston découvre 212 isotopes naturels [10-12].

En 1932, Bainbridge établit le principe de la double focalisation (en position et en vitesse) qui corrige la dispersion des ions en énergie cinétique. Ce principe sera entre autre repris par Mattauch & Herzog [13] permettant la détection sur un seul axe.

En 1940, Nier [14] perfectionne la source d'ions à impact électronique, qui va permettre la première séparation ^{235}U , ^{238}U . Durant la seconde guerre mondiale, le projet Manhattan va conduire à la construction du Calutron, spectromètre de masse de taille industrielle, qui va permettre sur des échantillons d'uranium, la séparation de l'isotope ^{235}U utilisé pour la fabrication de la première bombe atomique [15]. En 1944, Cameron propose le premier spectromètre de masse à temps de vol [16]. Cette invention sera suivie par la mise au point des analyseurs quadripolaires en 1953 par Paul et Steinwedel [17]. Quant aux premières expériences sur la résonance cyclotronique ionique, elles datent de 1949 [18], et donneront naissance 25 ans plus tard à la spectrométrie du même nom [19].

Dans les années 60, la source à ionisation chimique [20] fait son apparition ainsi que l'électrospray [21]. Cette dernière ne sera quasiment pas utilisée pendant plus de vingt ans. D'autres sources d'ions feront leur apparition dans cette période des années 60-70 [22-25] dont la source ICP (Inductively Coupled Plasma) [26].

Dans les années 80, les sources d'ions font encore des avancées spectaculaires et l'ionisation par Electrospray (ESI-MS) fait son grand retour [27, 28]. Les premiers spectromètres de masse à source plasma (ICPMS) font leurs premiers pas en 1985 [26]. Par ailleurs, l'optique ionique et les systèmes de vide font de grands progrès ainsi que l'électronique et l'informatique qui vont permettre une utilisation de plus en plus aisée des spectromètres de masse. Sur le plan des détecteurs, bien que développés des années auparavant [29] c'est la multicollection qui va se développer pour l'analyse isotopique et permettre des analyses plus reproductibles.

A la fin des années 90 et au début des années 2000, l'Orbitrap [30], permettant d'obtenir des résolutions supérieures à 200 000 est commercialisé et ouvre de nouvelles perspectives pour l'analyse organique. L'imagerie par spectrométrie de masse [31] fait aussi son apparition et va permettre de réaliser des cartographies, ce qui s'avère particulièrement intéressant dans le domaine de la biologie.

1.3. La Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS)

1.3.1. Principe de général de fonctionnement d'un spectromètre de masse à thermo-ionisation

Un spectromètre de masse est un instrument d'analyse capable de séparer et détecter des ions en fonction de leur rapport masse de l'ion sur sa charge (rapport m/z). La spectrométrie de masse à thermo-ionisation est une technique qui permet la détermination de la composition isotopique des éléments analysés. Une source à thermo-ionisation se différencie des autres techniques par une ionisation de surface. Celle-ci est obtenue à l'aide d'une source composée de filaments sur lesquels l'échantillon est déposé qui sont chauffés sous vide. Les ions formés passent ainsi par un système de focalisation qui permet d'accélérer, de mettre en forme et d'optimiser le faisceau d'ions. Ils seront séparés ensuite par un analyseur constitué, le plus souvent dans le cas des instruments TIMS d'un secteur magnétique, puis détectés simultanément par plusieurs détecteurs dans le cas de la spectrométrie de masse multicollection. Le tout est maintenu sous vide poussé de 10^{-6} - 10^{-7} Pa. Enfin, un système d'acquisition permet l'acquisition et le traitement des données. Les paragraphes qui suivent décrivent les différentes parties d'un spectromètre de masse. Néanmoins, la partie consacrée au système de détection sera moins développée : les détecteurs faisant l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre suivant (Chapitre 2).

1.3.2. La source

Dans la source à thermo-ionisation, l'échantillon à analyser est déposé sous forme liquide (quelques μL) sur un filament métallique. Une fois le liquide évaporé, l'échantillon sera donc sous forme solide sur le filament. A l'intérieur de la source, le filament sera chauffé sous vide par effet joule, en faisant circuler un courant électrique à travers celui-ci. Le filament peut être chauffé à une température comprise entre 1 000 K et 3 000 K provoquant l'évaporation et l'ionisation de l'échantillon. Détaillons maintenant les processus qui se déroulent dans la source à thermo-ionisation.

1.3.2.1. Le processus de thermo-ionisation

Le processus de thermo-ionisation ou ionisation de surface est un phénomène qui se produit lorsqu'un échantillon, déposé sur un filament métallique, est porté à une température élevée. L'échantillon va produire un certain nombre d'ions n^+ et un certain nombre d'atomes n^0 qui vont s'évaporer sous forme neutre. On peut définir un rendement d'ionisation régi par la loi de Saha-Langmuir qui fournit une approche théorique [32] :

$$\frac{n^+}{n^0} = \frac{g^+}{g^0} e^{\left(\frac{W-EI}{kT}\right)} \quad (1.1)$$

Où n^+/n^0 est le rapport entre les ions formés et les atomes quittant la surface à un instant donné, W la fonction de travail de la surface (en Joule)⁹, EI le potentiel de première ionisation de l'élément analysé (en Joule)¹⁰, T la température en Kelvin, k la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), g^+ et g^0 le poids statistique (ou degré de dégénérescence) des espèces ionisées (g^+) et des espèces neutres (g^0). Cette équation correspond à un gaz ions-électrons en équilibre à une température donnée. Physiquement parlant elle traduit le fait qu'il existe une compétition entre l'atome émis et le filament pour retenir les électrons. Cette équation montre que l'ionisation dépend, des propriétés de l'élément étudié mais aussi du filament utilisé et de la température.

Les éléments qui seront favorisés pour l'analyse par TIMS sont les éléments qui possèdent généralement un faible potentiel d'ionisation. Le Tableau 2 donne la liste des éléments étudiés dans le cadre de cette thèse, leur potentiel d'ionisation ainsi qu'une estimation du rendement d'ionisation.

⁹ La fonction de travail reflète la capacité seulement du métal à accepter ou donner des électrons.

¹⁰ L'énergie de première ionisation est l'énergie nécessaire à un élément pour perdre un électron

Eléments étudiés	Température d'évaporation (°C) (à p=10 ⁵ Pa)	Energie d'ionisation (eV)	n ⁺ /n ⁰ (%) (avec W(Re)=4,72 eV, T= 2 500 K et g ⁺ /g ⁰ =1)
Néodyme (Nd)	3066	5,53	3,4
Samarium (Sm)	1790	5,64	2,1
Europium (Eu)	1596	5,67	1,9
Gadolinium (Gd)	3264	6,15	0,25
Dysprosium (Dy)	2561	5,94	0,60
Erbium (Er)	2862	6,11	0,30
Ytterbium (Yb)	1194	6,25	0,17
Uranium (U)	4131	6,19	0,21

Tableau 2 : Températures d'évaporation (à 10⁵ Pa), énergies de première ionisation et rendements d'ionisation théoriques (valables pour une couche atomique) des éléments étudiés dans cette thèse [33]

Les métaux constitutifs des filaments utilisés dans une source TIMS doivent posséder des propriétés spécifiques :

- une fonction de travail élevée en relation avec l'équation (1.1). Celle est influencée par différents paramètres tels que la température [34], les impuretés, le taux d'oxyde et le réseau cristallin (par exemple les valeurs de la fonction de travail pour le platine peuvent varier de 5,12 eV à 5,93 eV en fonction de la forme cristalline [33]).
- ils doivent supporter des températures élevées et donc posséder une température de fusion élevée.
- ils ne doivent pas réagir avec l'élément étudié et donc être inerte chimiquement parlant.

Les principaux métaux utilisés pour les filaments sont : le tantale, le platine, le tungstène et le rhénium. Ce dernier est le métal le plus employé pour les analyses par TIMS car il possède une température de fusion et une fonction de travail élevées (Tableau 3). En raison de sa haute fonction de travail, le platine pourrait être aussi un matériau de choix. Néanmoins sa température de fusion est trop faible pour pouvoir être utilisé systématiquement.

Composition du filament	Fonction de travail (eV)	Température de fusion (°C)
Rhénium (Re)	4,72	3185
Tungstène (W)	4,55	3422
Platine (Pt)	5,64	1768
Tantale (Ta)	4,25	3017

Tableau 3 : Fonction de travail et température de fusion des éléments utilisés pour les filament (la fonction de travail est indiquée pour la forme polycristalline de l'élément) [33].

Outre le métal utilisé, le filament doit posséder certaines qualités en lien avec les besoins analytiques. Un filament doit tout d'abord être très pur car les impuretés du filament peuvent interférer avec l'élément étudié, par exemple l'ion K_6^+ , le potassium étant une impureté, peut générer des interférences avec l'uranium. De plus, l'état de surface du filament ne doit pas être parfait pour limiter l'étalement du dépôt. Pour finir la qualité de la mise en forme du filament joue le plus grand rôle car elle influe directement sur la température et donc sur l'émission ionique. En effet, la température du filament est fonction de la puissance dissipée P par le filament :

$$P=RI^2 \quad (1.2)$$

avec R la résistance du filament et I l'intensité électrique en ampère. Or cette résistance R est fonction de la résistivité, de la longueur et de la surface du filament. Une très légère variation sur la largeur ou la longueur, due à la fabrication du filament peut engendrer une variation allant jusqu'à 40% de la résistance du filament (données société ATES) et donc par conséquent une fluctuation importante sur la puissance dissipée et par extension sur la température du filament lorsque celui-ci est chauffé sous vide.

Afin d'optimiser le rendement d'ionisation, il est possible de modifier plusieurs paramètres :

- a) Accroître la fonction de travail.
- b) Favoriser une forme chimique par rapport à une autre. En effet dans la source à thermo-ionisation, certains éléments ont tendance à s'évaporer préférentiellement sous une certaine forme chimique par rapport à l'espèce métallique. Ainsi, pour un élément tel que le néodyme la forme oxydée pourra être favorisée par l'ajout d'oxygène dans la source [35], par l'utilisation de silica-gel ou d'un activateur tel que l'oxyde de tantale Ta_2O_5 . [36-39]. Pour l'uranium, la forme métallique peut être favorisée en déposant l'échantillon avec du graphite (agent réducteur) [40-42]. Le comportement de l'uranium en présence de ces agents réducteurs a fait l'objet d'une étude approfondie [43]. D'autres équipes de recherche utilisent la carburation des filaments [44, 45] (dépôt de benzène sous vide) pour la mesure isotopique de faibles quantités de Pu.
- c) Optimiser la technique de dépôt sur le filament. L'échantillon doit être déposé de façon la plus ponctuelle possible car il existe au niveau du filament un gradient de température capable d'induire une légère dispersion en énergie du faisceau d'ions. Dans le cas d'éléments qui ont un potentiel d'ionisation relativement élevé et une faible énergie d'évaporation tel que le Pb, des verres sont fabriqués afin de contrebalancer l'évaporation rapide par une lente diffusion du Pb à travers le verre pour la température d'ionisation souhaitée [46-48].

Après avoir étudié brièvement, le filament et l'élément à analyser, il est temps de revenir plus en détails sur l'équation de Saha-Langmuir. En effet, de celle-ci, deux cas se présentent (Figure 2):

- 1) $W > EI$, alors le rendement d'ionisation est élevé et diminue avec la température.
- 2) $W < EI$, alors le rendement d'ionisation est faible et augmente avec la température. Ce cas est le plus fréquent.

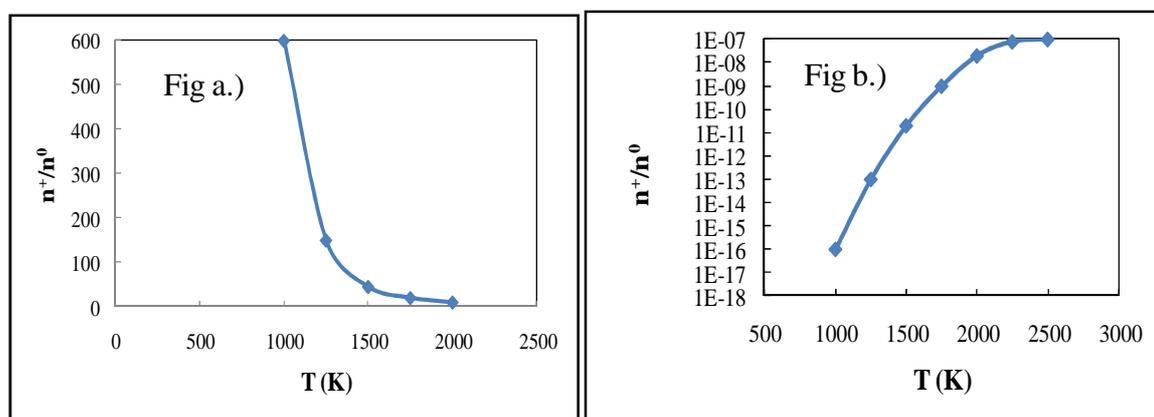


Figure 2 : fig. a (gauche) cas où $W > EI$, le rendement d'ionisation diminue avec l'augmentation de la température, Fig b (droite) cas où $W < EI$, le rendement d'ionisation augmente avec la température [49].

Afin de répondre à ces deux cas, il existe plusieurs types de configuration de filaments pour analyser l'échantillon : monofilament et multifilaments (double ou triple).

Dans le cas où un seul filament est utilisé, ce dernier contrôle l'évaporation et l'ionisation. Cette configuration permet d'analyser des éléments à faible potentiel d'ionisation. L'inconvénient d'un seul filament provient essentiellement du fait qu'un chauffage excessif du filament conduit à une évaporation excessive et en conséquence l'intégralité de l'échantillon sera évaporée rapidement sans forcément être ionisée. Cette configuration est essentiellement utilisée pour les éléments à faible potentiel d'ionisation et volatils ou avec des activateurs.

La configuration multifilaments (double ou triple) (Figure 3) a été mise au point en 1953 par Ingram et Chupka [50]. Elle permet de contrôler les deux processus indépendamment et d'analyser des échantillons dont le potentiel d'ionisation est relativement élevé. D'après le constructeur, la configuration triple filaments apporte à l'émission des ions une meilleure stabilité comparée au montage en double filaments. Le filament central, appelé ionisateur, va être porté à une température élevée afin de permettre l'ionisation à la surface de celui-ci, le filament latéral (évaporateur), où est déposé l'échantillon, est porté à une température relativement faible pour permettre de contrôler l'évaporation. Dans la

configuration triple filaments, le deuxième filament latéral sert soit de réflecteur c'est-à-dire qu'il maintient la vapeur dans un espace confiné, soit d'évaporateur, une partie du dépôt peut être en effet déposée dessus.

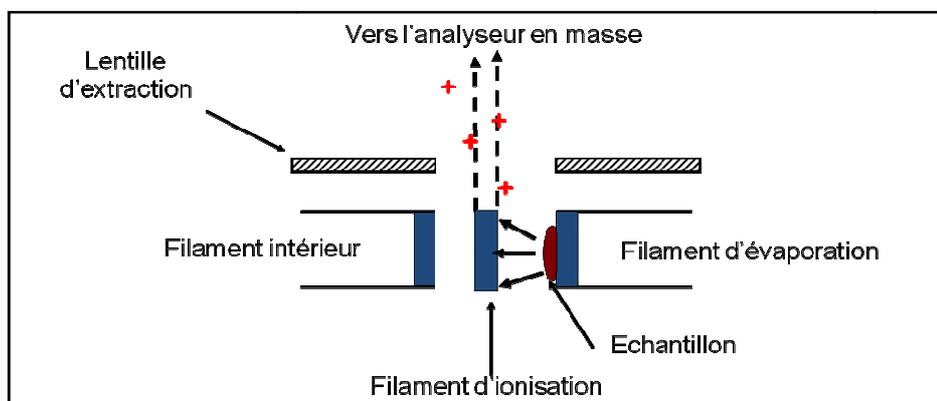


Figure 3 : Schéma illustrant la configuration triple filaments

L'équation de Saha-Langmuir est issue d'une loi d'action de masse, elle donne une idée du rendement d'ionisation. En réalité elle n'est pas utilisable car elle ne tient pas compte de certains phénomènes comme la volatilité de l'élément. Le rendement d'ionisation réel est difficile à évaluer. En effet le rendement mesuré est le produit de deux composantes : le rendement d'ionisation réel et la transmission instrumentale¹¹, donnée qui est difficilement quantifiable (mesure possible avec le Cs) [51].

1.3.2.2. Le phénomène de fractionnement isotopique

Le fractionnement isotopique est un phénomène inhérent à la technique de spectrométrie de masse à thermo-ionisation. En effet, lors du chauffage du filament, les isotopes les plus légers vont s'évaporer préférentiellement par rapport aux isotopes les plus lourds. Par conséquent la composition isotopique du faisceau d'ions va varier au cours du temps. Ainsi en début d'analyse le rapport isotopique ${}^iX/{}^jX$ où iX et jX sont deux isotopes avec $i > j$, va être surestimé en fin d'analyse il sera alors sous-estimé, il s'agit donc d'un phénomène dynamique.

Dans une configuration en monofilament, les premières études et observations sur les rapports isotopiques mesurés en TIMS montrent que la dépendance des rapports isotopiques en fonction du temps peut être modélisée en utilisant la loi de distillation de Rayleigh [52] si $m_2 > m_1$:

¹¹ Pourcentage d'ions ayant été produits qui arrivent jusqu'aux détecteurs

$$\left(\frac{[m_2]}{[m_1]}\right)_t = \frac{1}{\alpha} \times \left(\frac{[m_2]}{[m_1]}\right)_0 \times \left(\frac{[m_2]_0}{[m_2]_t}\right)^{\alpha-1} \quad (1.3)$$

avec $([m_2]/[m_1])_t$ le rapport isotopique dans la vapeur à l'instant t, $([m_2]/[m_1])_0$ le rapport isotopique dans le réservoir (dans le dépôt) au début de l'évaporation, $[m_2]_0$ et $[m_2]_t$ sont les quantités de l'isotope de masse m_2 respectivement dans le dépôt au début de l'évaporation et à l'instant t et $\alpha = \sqrt{m_2/m_1}$. Cette loi traduit le fait que le fractionnement isotopique est plus important pour les éléments les plus légers que pour les éléments les plus lourds.

Ultérieurement, Kanno [53] prend compte du fait que plusieurs espèces moléculaires peuvent être aussi formées (molécules neutres, ions moléculaires) lorsqu'une configuration multifilaments est utilisée et généralise la loi de Rayleigh. Ce modèle montre que la valeur de la composition isotopique de la vapeur est égale à la composition du dépôt lorsque 63% de l'évaporation a eu lieu.

Différentes modélisations [53-56] ont été tentées afin de mieux comprendre le phénomène et mieux corriger les données expérimentales. Mais ces modélisations manquent encore de données thermodynamiques d'évaporation et de dissociation.

D'autres études tentent d'expliquer le phénomène via des mécanismes de diffusion. Ainsi Ramebäck et al. [57] dépose un échantillon d'uranium sur un filament, recouvre ce dépôt d'une couche de platine et modélise le phénomène de la diffusion de l'uranium à travers un film de platine en utilisant la loi de Fick montrant ainsi la diffusion préférentielle des ions légers par rapport aux lourds à travers le film :

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}C \quad (1.4)$$

Avec D le coefficient de diffusion, \vec{j} le vecteur densité de courant de particules, et C la concentration de l'élément en un point donné.

Même si ces modélisations du comportement de l'échantillon sont complexes à mettre en œuvre, le phénomène de fractionnement isotopique doit être corrigé lors des analyses en TIMS afin d'obtenir des rapports isotopiques justes. De ce fait, de nombreuses lois empiriques ont été décrites pour corriger des effets du fractionnement. Elles sont décrites ci-dessous :

$$\text{Loi linéaire : } R_{\text{obs}} = R_{\text{ref}}(1+f\Delta m) \quad (1.5) \quad [58]$$

$$\text{Loi Puissance : } R_{\text{obs}} = R_{\text{ref}}(1+f)^{\Delta m} \quad (1.6)$$

$$\text{Loi Exponentielle : } R_{\text{obs}} = R_{\text{ref}} (m_1/m_2)^f \quad (1.7) \quad [59]$$

$$\text{Loi de Rayleigh linéarisée : } R_{\text{obs}} = R_{\text{ref}} (\beta + (\beta - 1) \times \ln f) \quad (1.8) \quad [54, 56, 60]$$

Où f représente le facteur de fractionnement isotopique, R_{obs} le rapport isotopique mesuré entre deux isotopes de masse respective m_1 et m_2 avec $m_1 < m_2$, R_{ref} le rapport isotopique entre ces isotopes, et $\beta = \sqrt{m_1/m_2}$.

Différentes lois peuvent être appliquées pour tenir compte du fractionnement isotopique :

- a) Soit ces lois permettent de normaliser les rapports isotopiques si un rapport de référence est connu : c'est une normalisation interne [59].
- b) Soit un standard isotopique connu est mesuré avant l'échantillon, et un coefficient de correction est appliqué à l'échantillon analysé dans les mêmes conditions : c'est une normalisation externe.
- c) Soit une technique d'acquisition spécifique qui prend en compte les phénomènes de fractionnement par intégration de la totalité du signal est utilisée : c'est la technique de consommation totale (cf. 1.3.7.2.3.)

1.3.3. Le système de focalisation des spectromètres de masse utilisés

Une différence de potentiel (ddp), appliquée entre le filament (8 kV) et l'insert contenant le filament, est utilisée pour éjecter les ions via la fente de sortie placée sur l'insert (Figure 4). Derrière le barillet contenant les filaments, se trouve un collimateur contenant plusieurs lentilles qui vont permettre de focaliser et mettre en forme le faisceau d'ions.

La première fente dans laquelle le faisceau d'ions arrive est la fente d'extraction. Cette fente est portée à un potentiel moins élevé que la source et par conséquent elle attire le faisceau d'ions vers le collimateur. Derrière ce premier système suit la première lentille D-Plate qui permet de focaliser le faisceau selon l'axe y (Figure 4). La lentille Slit qui suit est la seconde lentille de focalisation selon l'axe y . Ces deux fentes permettent de maximiser la taille du faisceau qui est transmis à la fenêtre d'acceptation dans le secteur magnétique. La lentille Z-plate permet de focaliser le faisceau selon l'axe des z . Une dernière fente, portée à un potentiel nul, compose le collimateur. Il s'agit de la fente de définition pour l'analyseur

magnétique qui est située sur le point objet¹² de l'analyseur magnétique, nominalement stigmatique¹³.

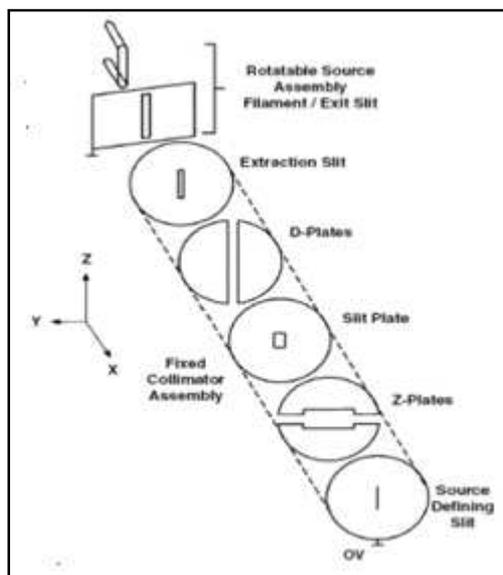


Figure 4 : Schéma représentant le système de focalisation sur un instrument de type VG

1.3.4. L'analyseur

Le faisceau d'ions ainsi accéléré et focalisé va pénétrer dans l'analyseur. Il arrive sur un déflecteur qui définit la divergence du faisceau entrant dans l'analyseur. Les ions étant faiblement dispersés en énergie, l'analyseur est constitué uniquement d'un secteur magnétique qui va permettre la séparation des ions selon le rapport masse sur charge. En thermo-ionisation, les ions formés sont essentiellement monochargés, ce qui permet de séparer les ions directement en fonction de leur masse. En effet, un ion de masse m , de charge $q=ze$ et de vitesse v pénétrant dans un champ magnétique B perpendiculaire à la direction du faisceau est soumis à une force de Lorentz et décrit en conséquence une trajectoire de rayon r :

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (1.9)$$

L'ion qui a subi auparavant une tension d'accélération est animé d'une énergie cinétique E_c :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = qV \quad (1.10)$$

En combinant les deux équations précédentes, le rapport m/z est défini par la relation suivante :

¹² Un point objet est défini comme étant le point d'intersection des faisceaux incidents

¹³ Un système est dit stigmatique si le faisceau issu du point objet donne un faisceau convergent en un point à la sortie du système.

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2 e}{2V} \quad (1.11)$$

Le rayon nominal du système est de 270 mm. Les angles d'entrée et de sortie doublent la longueur de dispersion¹⁴. Cette dispersion accrue permet d'améliorer la sensibilité en abondance¹⁵ et permet l'utilisation de fentes de définition plus larges pour augmenter la transmission. Le tube de vol permet une dispersion en masse relative de 17%¹⁶ ce qui permet, par exemple, de mesurer simultanément les isotopes du lithium (⁶Li, ⁷Li). La valeur du champ magnétique est contrôlée par une sonde de Hall située entre le rayon intérieur du tube de vol et le secteur magnétique.

Les paramètres optiques du secteur magnétique permettent d'obtenir la forme spécifique des pics obtenus en TIMS. En effet, ils sont plats et permettent donc la mesure au centre du plat de pic assurant ainsi une très grande stabilité de la mesure : la variation associée est inférieure à 1 partie sur 10⁴ sur une variation de masse de 480 ppm. La géométrie spécifique permet d'atteindre un pouvoir de résolution ($M/\Delta M$) est de l'ordre de 400 ce qui procure une excellente sensibilité en abondance, une bonne séparation et un bon plat de pic.

1.3.5. Le système de détection

Les ions ayant traversé le secteur magnétique arrivent dans le bloc multicollecteur. En raison de la large gamme de courant mesurée (de 10⁻¹⁰A à 10⁻¹⁹A) en TIMS, plusieurs types de détecteur y sont implantés. L'isoprobe-T contient 9 cages de Faraday (6 cages en position haute, une en position axiale, et deux en position basse), 4 Channeltron déplaçables (en position basse) et une électrode de Daly précédée d'un filtre WARP (de l'anglais Wide Aperture Retarding Potential) en position axiale fixe. Les multiplicateurs à dynode continue et l'électrode fonctionne en mode comptage. Le Sector 54 contient seulement 7 cages (4 en position haute, 1 en axiale et 2 en position basse) et une électrode de Daly fonctionnant en mode analogique qui n'a pas été utilisée dans cette étude. Le chapitre suivant étant consacré à la description de ces détecteurs, cette partie ne va décrire que quelques propriétés spécifiques.

Les cages de Faraday présentes dans les deux spectromètres décrits sont précédées par une fente plus large par rapport à la fente de définition du faisceau. Elles sont reliées à des résistances de 10¹¹ Ω qui sont maintenues sous vide à 10⁻² mbar et à une température de 16 °C

¹⁴ La distance entre la limite effective du champ magnétique et l'image.

¹⁵ L'IUPAC définit la sensibilité en abondance comme le rapport entre le courant d'ions mesuré à la masse m et le courant d'ions généré par le même faisceau à la masse $m \pm 1$ [61].

¹⁶ Autrement dit il permet la collecte d'une gamme de 17 masses à la masse 100 u.

par effet Peltier. Ces résistances sont situées dans un boîtier appelé Décabin. De cette façon, l'agitation thermique est limitée et le gain entre les cages est extrêmement stable. Les cages de Faraday sont recouvertes de graphite limitant ainsi l'émission secondaire. Elles peuvent détecter des courants allant de $0,5 \times 10^{-14}$ A à 10^{-10} A. Leur bruit de fond associé est inférieur 2×10^{-16} A avec des intégrations de 5 s. Les cages de Faraday sont déplaçables dans le bloc multicollecteur. Contrairement à l'Isoprobe-T où la cage axiale peut se déplacer vers les positions basses, dans le Sector 54, la cage axiale peut prendre uniquement deux positions : la position axiale et une position surélevée afin de permettre le passage des ions si le détecteur de Daly est utilisé.

L'électrode de Daly de l'Isoprobe-T est utilisée pour détecter des signaux allant de 0 à 5 000 000 cps soit environ 8×10^{-13} A. L'électrode de Daly possède un gain plus élevé et plus stable, une gamme dynamique plus large et une meilleure linéarité que les multiplicateurs d'électrons classiques. Elle est située derrière le collecteur placé en position axiale. L'électrode est maintenue à un potentiel négatif d'environ -25 kV. Les électrons secondaires produits lors de l'impact des ions vont être transformés en photons par le scintillateur et ces derniers vont sortir de la partie sous vide du spectromètre pour atteindre le photomultiplicateur. De cette façon le gain n'est pas affecté par les fluctuations de pression. Un filtre WARP, qui précède ce détecteur, permet d'améliorer la sensibilité en abondance ce qui est très important pour mesurer les isotopes peu abondants. En effet, lorsqu'un pic très abondant précède ou suit un isotope très peu présent, l'isotope majoritaire va créer une traînée énergétique empêchant ou biaisant la détection du pic le plus faible. Cette traînée est la conséquence d'une perte d'énergie cinétique des ions en raison de collision avec des molécules de gaz résiduelles. Ces ions se situeront alors à une masse légèrement inférieure que les ions non dispersés. Cet effet a pour conséquence d'augmenter le fond sur le pic adjacent au pic majoritaire. Le filtre va supprimer ces ions d'énergie inférieure. Ce filtre, constitué de trois lentilles : d'entrée, de retard et de sortie, autorise le passage des ions qui se déplacent à plein potentiel, les autres ions étant repoussés.

Les derniers détecteurs évoqués dans ce chapitre sont les Channeltron. Ils sont contenus dans un assemblage fermé qui possède une fente et une dynode de conversion. Ce dispositif évite qu'un faisceau d'ions non désiré rentre dans le Channeltron. Ils remplacent les cages de Faraday si le courant d'ions est très faible et ils sont optimisés pour fonctionner de 0 à 100 000 cps. Ils sont mis en sécurité à environ 200 000 cps pour éviter la saturation et donc leur détérioration rapide. Ils produisent 10^8 électrons par électron incident. Ils procurent un faible bruit de fond et ont une efficacité d'environ 70% pour l'uranium.

L'optimisation de ces détecteurs et de l'électrode de Daly seront discutés dans le chapitre suivant (cf. Chapitre 2).

1.3.6. Le système de vide

Le système de vide des TIMS est constitué de plusieurs types de pompes et jauges. La source est maintenue sous vide à l'aide d'une pompe turbo moléculaire. Cette pompe est associée à une pompe primaire qui permet l'évacuation de plus de 99,999% de l'air. Dans le cas du Sector 54, elle permet aussi d'évacuer l'air du Décabin et donc une vanne permet l'évacuation de l'air indépendamment lorsque la source est mise à l'air. Cette combinaison pompe-primaire pompe turbo-moléculaire permet d'atteindre des vides de l'ordre de 8×10^{-6} Pa. L'analyseur, quant à lui, est maintenu sous vide à l'aide de deux pompes ioniques. Avec cette combinaison de pompes ioniques, le vide est de l'ordre de 2×10^{-7} Pa. Sur l'Isoprobe-T, Le Décabin est maintenu de manière indépendante sous vide à l'aide d'une pompe à membrane.

1.3.7. L'acquisition des données

Sur les deux instruments, deux logiciels différents sont utilisés. Ils permettent de programmer toutes les étapes de l'analyse à travers différents modules. Plusieurs modes d'acquisition peuvent être utilisés que ce soit en mode monocollection (Peak Jumping) où les ions sont collectés sur un seul détecteur ou en mode multicollection où les ions sont détectés simultanément.

1.3.7.1. Collection séquentielle

L'acquisition en mode séquentiel (saut de pic) utilise une détection monocollection. Dans ce cas, chaque isotope d'intérêt est collecté successivement sur le même collecteur de façon séquentielle. L'inconvénient majeur de l'analyse en peak jumping vient du fait qu'elle est sensible aux variations du faisceau d'ions dans le temps. Néanmoins, il est possible de corriger au moyen d'interpolations prévues à cet effet dans les logiciels.

1.3.7.2. Multi-collection

La multi-collection utilise plusieurs détecteurs de même type ou de types différents simultanément afin de s'affranchir des fluctuations d'émission.

1.3.7.2.1. Multi-dynamique

Ce mode d'acquisition spécifique consiste à détecter les faisceaux d'ions par l'ensemble des détecteurs utilisés dans la méthode afin de s'affranchir des gains d'intercalibration et de l'efficacité des cages. Sur les instruments utilisés dans cette étude, le faisceau est dévié pour réaliser de la collection multidynamique.

1.3.7.2.2. Multi-statique

Dans le cas de la multicollection statique, chaque isotope est collecté sur un détecteur. Chaque détecteur (et électronique associé) ayant une réponse qui lui est propre, il est nécessaire de déterminer un facteur de correction appelé gain d'intercalibration [62].

1.3.7.2.3. Consommation totale

Présentée pour la première fois au Meeting ESARDA en 1987 à Londres par Romkowski [63], elle repose sur un principe simple : l'évaporation de l'intégralité de l'échantillon déposé et la collection de tout le signal émis pour chaque isotope afin de minimiser le phénomène de fractionnement isotopique. Cette méthode d'acquisition spécifique nécessite d'intégrer simultanément le signal de chaque isotope [64-67]. Le plus grand intérêt pour cette étude vient du fait que la consommation totale permet de réduire considérablement les quantités passant de quantités de l'ordre du microgramme à des quantités de quelques nanogrammes [68, 69]. Cette méthode, outre l'avantage de minimiser le fractionnement isotopique, est très rapide par rapport aux analyses en multistatique (l'analyse passe de quelques heures à quelques dizaines de minutes) avec des incertitudes comparables. Toutefois, cette méthode nécessite que les séparations chimiques, éventuellement réalisées en amont de l'analyse, permettent d'éliminer les éléments pouvant interférer avec l'élément analysé. Le cas échant, l'intégration de tout le signal conduirait à l'intégration de l'interférence et donc l'analyse serait biaisée. De plus, il réside un facteur de biais instrumental au niveau du système de focalisation. Afin de le minimiser, l'équipe de Richter [70-72] a développée une technique d'évaporation totale améliorée, permettant de refocaliser le faisceau optique entre des blocs d'analyse. Cette refocalisation permet en outre, de corriger le fait que l'évaporateur, en fin d'analyse devienne aussi ionisateur en raison du fort courant appliqué sur le filament. En déposant sur le filament des quantités suffisamment élevées, ils considèrent que la fraction évaporée pendant les refocalisations est négligeable et que de ce fait, le résultat obtenu représente le rapport vrai non biaisé d'un fractionnement instrumental.

En raison de tous les avantages présentés ci-dessus, la consommation totale ou évaporation totale est très utilisée dans le domaine du nucléaire [63-66, 68, 73, 74] mais son utilisation reste marginale dans le domaine des géosciences [75, 76].

Une analyse en consommation totale nécessite une configuration en double ou triple filaments pour contrôler de façon indépendante les mécanismes d'évaporation et d'ionisation. Ainsi cette configuration va permettre d'obtenir un rendement ions/atomes évaporés constant, puisque le filament central sera maintenu à température constante et la température du filament latéral variera afin d'extraire progressivement les atomes de la surface du filament.

Une analyse de consommation totale peut se diviser en trois phases successives : une phase de réglage, une phase d'acquisition, une phase d'arrêt d'analyse (Figure 5) [68] :

- La phase de réglage consiste au préchauffage des filaments (environ 4,5 A sur l'ionisateur et 1 A sur l'évaporateur) et en une focalisation sur l'isotope ^{187}Re afin d'obtenir un signal suffisant pour permettre l'ionisation (environ 8×10^{-13} A) en contrôlant le courant traversant l'ionisateur (filament central). Lorsque cette étape est réalisée, le filament latéral est progressivement chauffé de façon à obtenir un faisceau d'ions détectable.
- La phase d'acquisition commence après une brève optimisation, les lignes de bases sont ensuite mesurées et l'acquisition démarre pendant cette phase, le signal est augmenté progressivement jusqu'à obtenir la valeur seuil de signal programmée par l'opérateur. Une fois le seuil atteint, la température est régulée afin de maintenir le courant d'ions constant. Lorsque l'intégralité de l'échantillon est consommée, le signal décroît jusqu'à une valeur minimum (égale à la valeur nécessaire pour obtenir un signal détectable).
- Dès que le courant appliqué sur le filament latéral atteint une valeur de consigne et que le faisceau d'ions atteint la valeur minimum, la phase d'arrêt débute : le chauffage est alors stoppé et l'analyse est terminée.

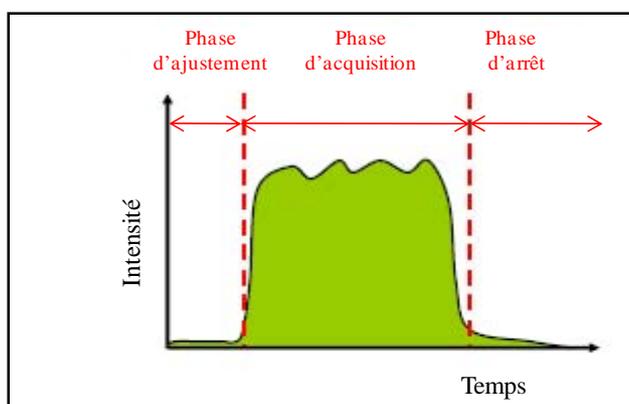


Figure 5 : Profil d'une analyse en consommation totale

1.3.8. Traitement des données et statistiques

1.3.8.1. Quelques définitions

Dans ce paragraphe toutes les définitions sont issues des références [77, 78].

Valeur vraie : valeur compatible avec la définition d'une grandeur particulière donnée.

Valeur de référence acceptée : valeur qui sert de référence, agréée pour une comparaison et qui résulte :

- d'une valeur théorique ou établie, fondée sur des principes scientifiques.
- d'une valeur assignée ou certifiée, fondée sur des travaux expérimentaux d'une organisation nationale ou internationale.
- d'une valeur de consensus ou certifiée, fondée sur un travail expérimental en collaboration et placé sous les auspices d'un groupe scientifique ou technique.
- si les cas précédents ne sont pas applicables, de l'espérance de la quantité (mesurable), c'est-à-dire la moyenne d'une population spécifiée de mesures.

Justesse : étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'un nombre élevé de résultats et une valeur vraie du mesurande¹⁷. Une autre définition dit qu'il s'agit de l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée. Elle est traditionnellement donnée par la formule suivante :

$$j(\%) = \frac{R_{mes} - R_{ref}}{R_{ref}} \times 100 \quad (1.12)$$

où j est la justesse donnée en pourcent R_{mes} et R_{ref} sont respectivement le rapport mesuré et le rapport de référence.

Répétabilité : étroitesse de l'accord entre les résultats de mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure. Ces conditions sont alors appelées conditions de répétabilité. Elles comprennent :

- i) même mode opératoire de mesure,

¹⁷ Valeur particulière soumise à un mesurage (Mesurage : ensemble des opérations ayant pour but de déterminer une valeur d'une grandeur).

- ii) même observateur ; même équipement de mesure, utilisé dans les mêmes conditions,
- iii) même lieu ; répétition durant une courte période de temps.

Généralement, la répétabilité est estimée par une série de répliques correspondant à un découpage temporel du signal pendant une même introduction d'échantillons. Cette répétabilité n'est en réalité qu'une répétabilité instrumentale. Elle peut être donnée par l'écart-type interne à la mesure notée σ_{int} :

$$\sigma_{int} = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (1.13)$$

où x_i est la $i^{\text{ème}}$ mesure x la moyenne des mesures et n le nombre de mesures.

Reproductibilité : étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesure. Pour qu'une expression de la reproductibilité soit valable, il est nécessaire de préciser les conditions que l'on fait varier. Elle est généralement caractérisée par l'écart-type externe.

1.3.8.2. Traitement des données en collection séquentielle et multicollection

Sur une série de données brutes d'une analyse, le traitement applique systématiquement un filtre à 2σ (où σ est l'écart-type) avec un taux de réjection maximum de 5%, c'est-à-dire que le logiciel exclut de façon systématique toutes les données qui ne sont pas dans l'intervalle moyenne $\pm 2\sigma_{int}$ dans la limite de 5% du nombre de mesures n réalisées.

1.3.8.3. Traitement des analyses en consommation totale

L'analyse en consommation totale est un mode d'acquisition spécifique où l'intégralité du signal est collectée. De ce fait le rapport ${}^iX/{}^jX$ sera obtenu de la manière suivante :

$${}^iX/{}^jX = \Sigma(I(i)) / \Sigma(I(j)) \quad (1.14)$$

Où $I(i)$ et $I(j)$ sont les intensités collectées (corrigées des lignes de bases) à chaque cycle de mesure. Il est possible de déterminer l'incertitude, sur une seule mesure de consommation totale par l'incertitude de comptage (loi de poisson) l'écart-type interne serait donc donné par $\sigma_{int} = \sqrt{N}/N$. Néanmoins, pour les mesures en consommation totale, nous avons choisi dans cette étude de faire une série de n mesures et de donner comme incertitude sur la série de mesure l'écart-type à un intervalle de confiance $k=2$. Afin d'éliminer, les

valeurs aberrantes, des filtres à 2σ ont été réalisés, c'est-à-dire que seules les valeurs incluses dans un intervalle moyenne $\pm 2\sigma$ sont conservées.

1.4. Spectromètres de Masse à Source Plasma à Couplage Inductif (ICPMS)

Cette technique est très utilisée dans le domaine de l'analyse inorganique en raison de sa sensibilité. De plus, elle rend possible l'analyse d'un très grand nombre d'éléments car le gaz plasmagène possède un potentiel d'ionisation élevé (Argon EI= 15,76 eV [33]). Deux types d'ICPMS ont été utilisés dans cette étude : des ICPMS multi-collecteurs (MC-ICPMS) et des ICP-MS Quadripolaire (ICP-QMS). Outre l'utilisation qui en est faite, leurs deux principales différences se situent au niveau de l'analyseur et du système de détection.

Les ICP-QMS ont permis de mesurer les concentrations des solutions étudiées, de réaliser des mesures isotopiques et ont servi de détecteurs dans la cadre de couplage chromatographie liquide – ICPMS. Il s'agit de deux spectromètres de masse de type X series X7 (Thermo Electro, Bremen). L'un de ces deux spectromètres est nucléarisé afin d'être en mesure d'analyser des échantillons radioactifs.

Deux MC-ICPMS ont aussi été utilisés dans cette étude pour mesurer des rapports isotopiques. Il s'agit d'un Isoprobe-N développé par la société VG Instruments (Manchester, UK) et un Neptune développé par la société Thermo Scientific (Bremen). Seul l'Isoprobe est équipé d'une boîte à gants permettant l'analyse de combustibles. Les mesures sur le Neptune ont été réalisées au LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement).

1.4.1. Principe général de la source ICP

Une torche à plasma en quartz (Figure 6) est placée dans une bobine d'induction en cuivre reliée à un générateur radiofréquence. Le courant radiofréquence (27 MHz) qui alimente la spire génère un champ magnétique, qui va induire dans le gaz, l'argon, un courant. Une décharge, générée par une électrode, va permettre en sortie de torche l'ionisation de l'argon et donc un plasma¹⁸, va être créé suite à un mécanisme de collision. La torche est constituée de trois tubes, le tube le plus externe permet l'écoulement du gaz plasmagène. Un tube intermédiaire, permet de faire circuler un gaz « auxiliaire », l'argon. Ce gaz permet de décoller le plasma de la torche afin d'éviter la dégradation de celle-ci. Le tube le plus interne

¹⁸ gaz partiellement ionisé et électriquement neutre du point de vue macroscopique.

permet la circulation d'un flux d'argon vecteur de l'échantillon à analyser. Le plasma ainsi créé par la torche est très énergétique et les températures approchent les 10 000 K dans la zone la plus chaude du plasma.

L'échantillon, introduit sous forme liquide, est entraîné jusqu'au nébuliseur où il sera transformé en aérosol et envoyé dans la chambre de nébulisation. Les plus fines gouttes (environ 1% à 5% de l'échantillon) vont être envoyées vers le plasma d'argon pour être successivement désolvatées, vaporisées et atomisées puis les atomes vont être excités et ionisés avec un rendement proche de 100 %.

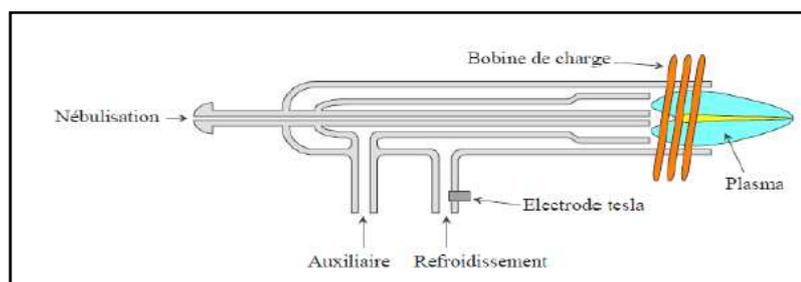


Figure 6: Schéma d'une torche ICP

1.4.2. Interface et Optique Ionique

La source ICP fonctionnant à la pression atmosphérique, il existe une interface constituée de plusieurs cônes. Le premier, le skimmer, percé en son centre, permet le passage de cette pression atmosphérique à un vide intermédiaire de 10 Pa et il permet aussi d'extraire les ions du plasma. Derrière ce cône se produit un jet supersonique. Le sampler, ou écréteur, permet de passer à un vide plus poussé de l'ordre de 0,01 Pa et de prélever le centre du jet supersonique. Derrière l'interface se situe une lentille d'extraction, portée à un potentiel négatif, qui permet l'extraction des ions vers l'optique ionique. En ICPMS, le fractionnement isotopique, appelé biais de masse est plus important qu'en TIMS. Il est dû au fait qu'au sein du faisceau d'ions les ions les plus lourds vont être concentrés au centre alors que les ions les plus légers se retrouvent à l'extérieur. Il sera nécessaire de corriger de ce phénomène en utilisant des lois empiriques comme celles déterminées pour le fractionnement isotopique.

L'optique ionique permet, quant à elle, le transport et la focalisation du faisceau d'ions. Ce système d'optique est équipé aussi de déflecteurs permettant d'arrêter les photons pour limiter le bruit de fond au niveau des détecteurs mais aussi d'éviter une usure prématurée de ces derniers.

1.4.3. MC-ICPMS

Dans cette étude, les deux instruments utilisés (l'Isoprobe-N et le Neptune), l'ont été comme technique d'analyse complémentaire par rapport aux TIMS et ont permis de réaliser des comparaisons entre les deux techniques analytiques. Cette technique apparue au début des années 90 a permis d'ouvrir l'analyse isotopique à des éléments à fort potentiel de première ionisation qui étaient difficilement analysables en TIMS [79, 80]. Les deux instruments utilisés dans cette étude possèdent des configurations et géométries différentes.

Le Neptune est un spectromètre de masse à double focalisation (dispersion en énergie importante) et est équipé d'un secteur électrostatique et d'un secteur magnétique. Le système de détection est un bloc multicollecteur équipé de neuf cages de Faraday, de 4 MIC (micro compteurs d'ions), et d'un SEM précédé par un filtre RPQ (Retardation Potential Quadrupole) qui permet d'améliorer la sensibilité en abondance. Les cages de Faraday sont reliées à des résistances de hautes impédances de 10^{10} et $10^{11} \Omega$ permettant d'amplifier des signaux allant de 10^{-11} à 10^{-14} A avec une gamme dynamique allant de 1 mV à 50 V. Lors des mesures isotopiques réalisées dans cette étude, le système d'introduction utilisé était un système de désolvatation appelé APEX, développé par la société ESI, en remplacement de la chambre de nébulisation. Ce système permet d'améliorer la sensibilité de l'instrument en éliminant une grande partie de la matrice et donc en reconcentrant l'analyte avant son entrée dans la torche. Cette option est donc particulièrement intéressante pour l'analyse de faibles quantités.

Contrairement au Neptune, l'Isoprobe-N est un instrument ne disposant pas de secteur électrostatique. La réduction de la dispersion énergétique en sortie du plasma est réalisée par le biais d'une cellule de collision/réaction. C'est l'introduction de gaz de collision (généralement Ar) qui va focaliser le faisceau par des collisions successives. C'est de cette cellule que provient la force de l'instrument. Celle-ci va en effet permettre l'introduction de gaz réactifs afin de réaliser des séparations et supprimer ainsi les interférences isobariques [81]. Le système de collection est constitué de 9 cages de Faraday équipées de résistance de $10^{11} \Omega$ permettant une gamme dynamique allant de 1 mV à 10 V. Ce spectromètre est aussi équipé comme l'Isoprobe-T d'une électrode de Daly et d'un filtre WARP.

1.4.4. ICP-QMS

Dans les ICP-QMS ou Q-ICPMS, un quadripôle sert d'analyseur (Figure 7), C'est un filtre passe-bande qui va permettre la transmission de la bande m/z sélectionnée. Un

quadripôle est constitué de 4 barreaux cylindriques parallèles auxquels est appliquée une tension composée d'une composante continue et d'une composante alternative, d'amplitudes respectives U et V. Les barres opposées sont au même potentiel et les deux paires ont des tensions continues opposées et leurs composantes alternatives ont la même amplitude mais ont un signe opposé.

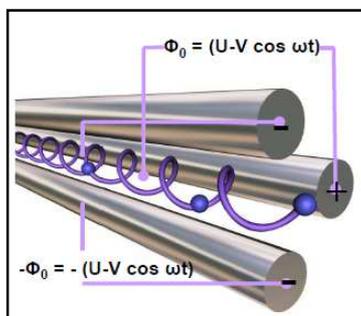


Figure 7 : Analyseur quadripolaire

Les ions sont ensuite détectés par un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes. Ce détecteur permet d'analyser des traces en raison de sa sensibilité et de son faible bruit de fond (cf. chapitre 2). Ce type de spectromètre possède une acquisition de type séquentielle, c'est-à-dire que contrairement à la multicollecion tous les isotopes sont détectés successivement.

1.5. Microscope électronique à Balayage (MEB)

1.5.1. Principe

Le MEB ou Microscope Electronique à Balayage est une technique d'observation de la topologie des surfaces capable d'acquérir des images de haute résolution reposant sur des principes d'interactions électrons-matière. Alors que le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible, le MEB utilise, quant à lui, des particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée ce qui permet d'augmenter le pouvoir séparateur appelé aussi résolution.

Le MEB utilise un faisceau d'électrons très fin, issu d'un canon à électrons, balayant point par point la surface de l'échantillon. L'ouverture de ce faisceau, et donc la taille de la sonde d'analyse, peuvent être modifiées à l'aide d'un système de condensateurs. De cette cible bombardée par un faisceau d'électrons dit « primaire », résultent en surface diverses émissions électroniques et électromagnétiques.

En effet, lors des interactions que subit l'électron incident avec les constituants de la matière (atome, noyau, électron atomique), diverses particules sont produites (Figure 8) : les électrons secondaires, rétrodiffusés et absorbés, ainsi que les photons X. Celles-ci sont simplement différenciées par leur énergie, entraînant l'emploi de détecteurs appropriés et spécifiques à chacun [82].

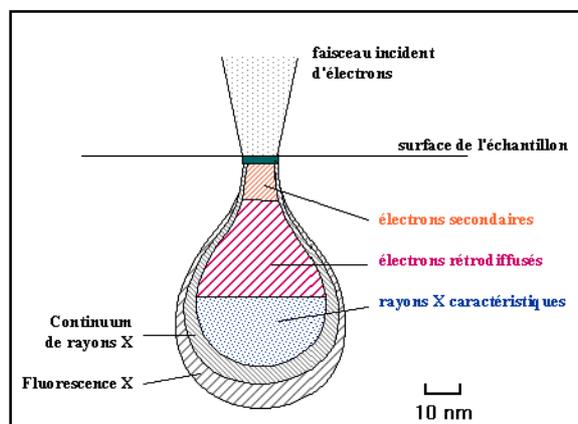


Figure 8 : Interactions électrons-matière

Le microscope utilisé dans cette étude est un JEOL-7000F. Il est équipé d'un canon à électrons à émission de champ (FEG en anglais Field Emission Gun) à cathode chaude. Ce type de microscope apporte des performances supérieures à un MEB dit classique et son principe physique est différent du microscope classique.

Le FEG est constitué d'une cathode métallique de tungstène recouverte de zircon (ZrO) en forme d'une pointe qui est portée à une tension d'extraction comprise entre 3 kV et 7 kV entre la pointe et l'anode et une température de 1 500 °C. Un champ électrique très intense est ainsi créé par « effet de pointe »¹⁹. Les électrons se situant à l'extrémité de la cathode sont alors extraits par effet tunnel²⁰ créant ainsi un faisceau de haute brillance²¹.

Le zircon possède un travail de sortie des électrons plus faible que le tungstène ce qui augmente l'émission des électrons (de 4,1 eV pour le W et de 2 eV pour le zircon), l'assistance thermique permet d'améliorer la stabilité du faisceau.

La résolution du MEB FEG atteint des électrons secondaires situés à 1,2 et 3 nm (30 kV-1 kV). Son grandissement maximum est d'environ 200 000 et sa brillance est de 5,107 A/sr.cm² (contre 5,105 A/sr.cm² pour filament W thermo ionique).

¹⁹ Effet géométrique permettant de réduire la taille du faisceau d'électrons

²⁰ Franchissement par une particule d'une barrière de potentiel. Ce franchissement est théoriquement impossible selon les règles de mécanique classique.

²¹ Brillance : rapport de l'intensité mesurée sur le produit de la surface de la source et de l'angle solide

Les électrons sont accélérés soumis à une tension de 10 à 30 kV (choisie en fonction de l'élément et de la raie étudiée). Dans nos études, la tension appliquée sera de 15 kV. Un système optique, composé de trois lentilles électromagnétiques permet ensuite de focaliser le faisceau puis des déflecteurs permettent le balayage de la surface à analyser.

Dans cette étude nous avons essentiellement utilisé des images provenant des informations topographiques, obtenues à partir d'électrons secondaires, ainsi que l'analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) en mode cartographie.

1.5.2. Imagerie en Electrons Secondaires

Les électrons secondaires correspondent à des électrons de la cible, éjectés par les électrons du faisceau primaire. En effet, ils résultent d'interactions inélastiques avec les électrons atomiques : l'énergie transférée conduit généralement à l'ionisation de l'atome avec éjection d'un électron que l'on qualifie, vue son origine, de secondaire. L'interaction peut se faire avec n'importe quel électron de cœur ou de valence, mais la plus forte probabilité sera avec les électrons de valence, moins liés. L'échange énergétique sera donc assez faible (de l'ordre de 20 eV). Ainsi, même si ces électrons sont excités tout au long de la trajectoire de l'électron primaire, seuls ceux engendrés à une distance suffisamment faible de la surface (environ 10 nm), ont une probabilité non nulle de s'échapper de la cible. Ils permettent d'obtenir des renseignements topographiques de la surface. Afin de capter ces électrons secondaires, le détecteur, constitué d'un scintillateur et d'un photomultiplicateur, est équipé d'une grille polarisée à 250 V pour attirer ces particules de faible énergie, émises dans toutes les directions.

L'image résultante du balayage du faisceau est le produit de la différence d'intensité qui compose chaque point de l'image (contraste). De plus, l'émission secondaire dépend fortement de l'angle d'incidence θ avec l'échantillon et elle varie proportionnellement à $1/\cos \theta$ et est maximale pour une incidence rasante. Les zones où l'incidence est rasante sont plus lumineuses que les zones où elle est normale.

1.5.3. Analyse Dispersive en Energie (EDS :Energy dispersive spectroscopy)

L'analyse dispersive en énergie utilise l'émission des photons X et permet de déterminer la composition élémentaire de la surface de l'échantillon dans un volume de 1 à 2 μm^3 . Ces photons X sont le résultat du retour à l'état fondamental de l'atome qui a été excité

auparavant par le faisceau incident. Ces photons sont caractéristiques des différents niveaux d'énergies mis en jeu et donc de l'atome excité. Le détecteur doit alors mesurer l'énergie de ces photons X. La détection de ces rayons X est donc assurée par une diode. Celle-ci fonctionne par conversion de l'énergie du photon X en paires électron-trou. En effet, chaque photon X incident produit des paires multiples d'électron-trou dont l'énergie totale est égale à l'énergie du photon incident. Une tension est appliquée pour séparer les électrons et les trous. Chaque « coup » est considéré et pris en compte par la chaîne d'acquisition uniquement si une paire électron-trou arrive simultanément aux bornes de la diode. Les préamplificateurs et les amplificateurs traitent alors le signal et le transmettent à un analyseur multicanaux²² de sorte que le spectre en énergie des photons puisse être par la suite représenté. La diode est conservée à la température de l'azote liquide, afin de limiter le bruit de lecture et d'améliorer la sensibilité du détecteur. Le système EDS permet de détecter simultanément les photons X dans une large bande d'énergies. Il est donc particulièrement bien adapté à l'analyse d'échantillons de nature inconnue. Toutefois, il nécessite des temps de mesure importants afin d'obtenir des spectres présentant une bonne statistique de comptage (200 s pour un spectre, de 20 min à 3 h pour une cartographie).

Avec ce mode d'analyse, des analyses ponctuelles ou des cartographies de surface peuvent être réalisées. Dans le cas d'analyses ponctuelles le faisceau est fixe, un volume de $1\mu\text{m}^3$ est analysé et un spectre énergétique est obtenu. En mode cartographique, l'appareil fournit une image en fonction d'une raie caractéristique de l'élément d'intérêt en balayant la surface. On obtient ainsi des images de distribution des éléments chimiques présents en surface. Dans le cas présent, les analyses X réalisées sont de type qualitatif. Elles permettent la détermination des éléments présents au sein d'un échantillon par comparaison avec des spectres témoins : les analyses d'aperçu nous renseignent sur la composition élémentaire d'un échantillon par l'obtention d'un spectre X caractéristique de l'échantillon analysé.

1.6. Spectroscopie de Photons X (XPS)

L'XPS est une technique d'analyse de l'extrême surface des matériaux, de profondeur d'analyse < 10 nm. Dans notre étude, cette technique a permis de caractériser la forme chimique de nos échantillons déposés sur le filament et de mettre en évidence des éventuelles différences observables en fonction des techniques de dépôts effectués.

²² Convertisseur analogique-numérique

1.6.1. Principe

Le spectromètre est un Axis Ultra DLD, développé par la société Kratos Analytical (Manchester, UK). Il est constitué de deux chambres maintenues sous ultravide, l'une permet la préparation et introduction de l'échantillon, l'autre maintenue sous un vide plus poussé (10^{-7} - 10^{-8} Pa) est la chambre d'analyse. Le principe de la technique repose sur l'irradiation de l'échantillon à l'aide d'une source à photons X d'une énergie incidente connue : $h\nu$ (dans cette étude, la raie Aluminium K_{α} monochromatée, qui possède une énergie de 1486,6 eV, est utilisée), sur la récupération et l'analyse en énergie cinétique des photoélectrons éjectés des matériaux. La base de cette technique est donc l'effet photoélectrique. En effet, l'absorption, mécanisme qui se produit lors de l'interaction conduisant à la disparition du photon et à l'éjection des électrons, ne peut se produire uniquement si l'énergie des photons est supérieure à l'énergie de liaison²³ des électrons sur leur orbitales. L'interaction photon-électrons conserve alors l'énergie du photon incident et on a donc :

$$h\nu = E_l + E_c \quad (1.14)$$

avec h la constante de Planck, ν la fréquence de la radiation, E_l l'énergie de liaison et E_c , l'énergie cinétique. Connaissant l'énergie $h\nu$ de la raie incidente et l'énergie cinétique mesurée de l'électron émis, il est facile de déterminer l'énergie de liaison, caractéristique de l'atome et de l'orbitale (Figure 9).

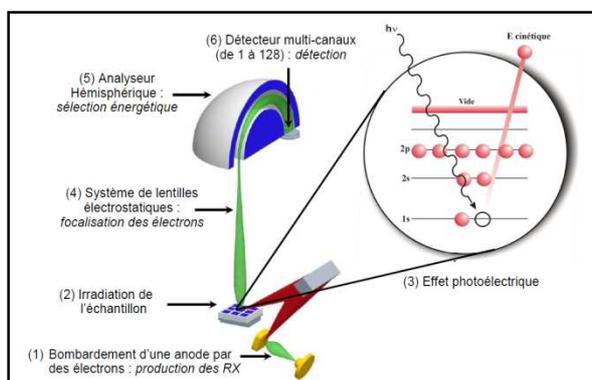


Figure 9 : Principe de fonctionnement de l'XPS

1.6.2. La source émettrice de rayonnement X

La source est constituée d'un filament de tungstène thorié, chauffé par effet Joule qui va émettre par thermo-émission des électrons, qui vont être accélérés. Ces électrons vont ensuite frapper une cible recouverte d'aluminium. Les atomes d'aluminium vont être alors

²³ Énergie à fournir pour éjecter les électrons de leur orbitale et elle correspond rigoureusement à l'énergie de la transition $A^0 \rightarrow A^+$.

excités par éjection d'électrons. Lors du retour à l'état fondamental, la réorganisation des couches électroniques va permettre l'évacuation du surplus énergétique par éjection de photons. Un monochromateur, situé en aval de la cible va permettre de sélectionner la raie K_{α} d'intérêt.

1.6.3. L'analyseur et le système de détection

Le faisceau de photoélectrons émis par l'échantillon est focalisé préalablement sur la fente d'entrée de l'analyseur grâce à un système de lentille. Un diaphragme est présent dans le système afin de définir des aires d'analyses plus réduites (100 μm , 55 μm , 27 μm , 15 μm). Dans notre étude une ouverture de 400 μm a été choisie. Le spectromètre est constitué d'un analyseur électrostatique hémisphérique d'un rayon moyen de 165 mm qui dévie les électrons en fonction de leur énergie cinétique par l'application d'une différence de potentiel entre les deux hémisphères. Le spectromètre est équipé de MCP-DLD (Delay Line Detectors) qui permettent la détection des électrons émis par la surface.

1.6.4. Caractérisation des spectres

1.6.4.1. Déplacement Chimique

L'objectif des spectres est donc de déterminer l'énergie de liaison afin d'obtenir des informations sur l'état chimique des atomes étudiés. En effet, des déplacements chimiques, se traduisant par une augmentation de l'énergie de liaison sur le spectre, peuvent apparaître en raison de modification sur l'environnement chimique. En prenant l'exemple sur le néodyme qui sera étudié, à l'état oxydé, les atomes de néodyme sont liés à l'oxygène fortement électronégatif, il existe donc une densité électronique plus importante au niveau de l'oxygène et le néodyme possède en conséquent une charge partielle positive. Les électrons de cœurs du métal deviennent alors plus « liés » augmentant ainsi l'énergie de liaison de ces derniers et le pic sera donc décalé vers les énergies plus élevées.

1.6.4.2. Effet de charge

L'effet photoélectrique [83, 84] engendre des charges positives en surface qui peuvent ralentir les photoélectrons rejetés et par conséquent augmenter de façon artificielle les énergies de liaison. Afin de compenser cet effet, un canon à électrons permet de recompenser la charge. Ensuite il est donc nécessaire de recalibrer les mesures effectuées en mesurant

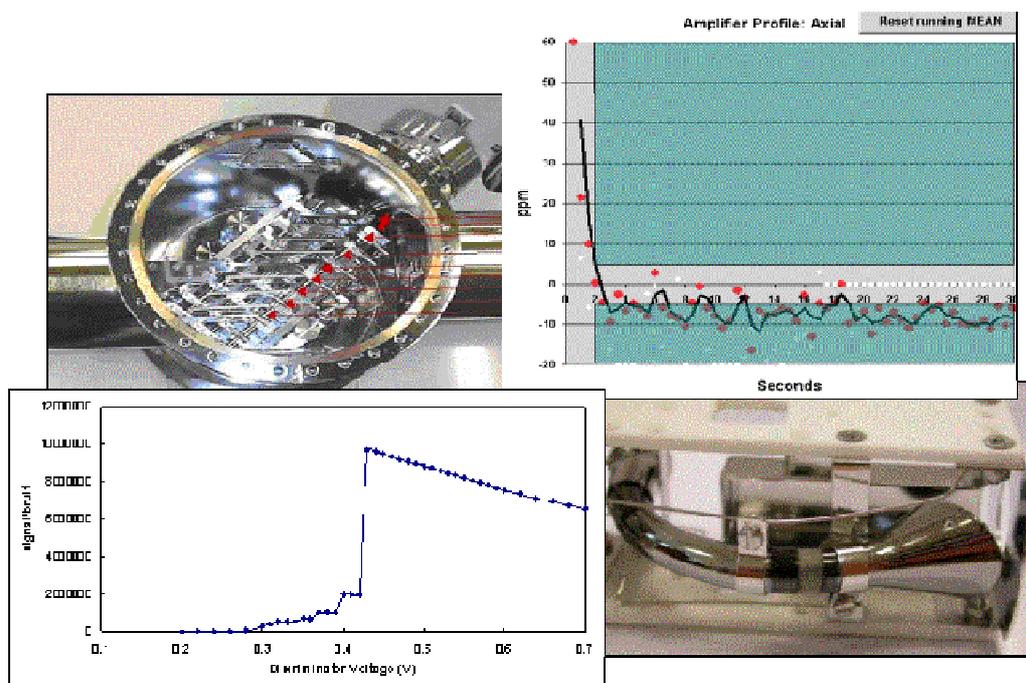
notamment les électrons issus de l'orbitales $4f_{7/2}$ de l'or et de comparer la valeur mesurée à la valeur théorique (84 eV).

1.6.4.3. Quantification, Facteur de sensibilité et multiplet de spins

Lors de l'irradiation, certaines orbitales vont éjecter plus d'électrons que d'autres en raison de la probabilité de photo-ionisation de celles-ci. Ainsi, chaque orbitale possède une sensibilité différente et en conséquence certaines orbitales vont générer des pics plus intenses que les autres. En XPS, la quantification ne peut se faire aussi qu'en valeurs relatives, c'est-à-dire que des rapports d'aire ou d'intensité des pics afin d'éliminer tous les paramètres liés aux conditions expérimentales. De plus, certaines orbitales possèdent plusieurs niveaux de spin qui vont générer autant de pics séparés de quelques électrons-volt que de niveaux de spin.

Chapitre 2 :

Systeme de detection : état de l'art et optimisation des détecteurs implantés sur un spectromètre de masse



Détecteurs et courbes d'optimisation

2.1. Introduction

Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, le système de détection des spectromètres de masses sont équipés de plusieurs types de détecteurs : électrode de Daly, cages de Faraday, Channeltron, SEM. Les objectifs de ce chapitre spécialement consacré au système de détection sont multiples. Dans une première partie bibliographique, il s'agit de faire un état de l'art des systèmes de détection utilisés en spectrométrie de masse. Cette étude a été tout particulièrement orientée sur les détecteurs présents implantés sur nos instruments mais aussi sur ceux capables de mesurer les signaux les plus faibles possibles afin de dégager les intérêts de chacun d'entre eux mais aussi de répertorier les grands axes d'orientation pour les années à venir. Dans une deuxième partie, l'étude s'est recentrée sur les spectromètres de masse à thermo-ionisation de laboratoire et une étude de la calibration et l'optimisation du système de collection est présentée. Cette étude permet de mettre en évidence les différents paramètres de réglage des détecteurs et les sources d'incertitudes à prendre en compte par la suite dans notre étude des mesures isotopiques sur les faibles signaux.

2.2. Etude bibliographique sur les détecteurs en Spectrométrie de Masse

2.2.1. Avant propos

Ce paragraphe 2.2 présente des extraits d'une note technique bibliographique intitulée « les systèmes de détection en spectrométrie de masse. Etat de l'art et axes d'orientation » référencée sous le numéro NT DPC/SECR 11-004-A [85], qui a été rédigée dans le cadre de cette thèse. Au vu des enjeux du projet en termes de faibles signaux, il a été décidé de passer en revue tous les types de détecteurs existants sur le marché afin de positionner les détecteurs présents sur l'Isoprobe-T par rapport aux autres détecteurs. Dans ce paragraphe, afin de faciliter la lecture de ce mémoire, seuls les détecteurs pouvant présenter un intérêt certain pour les faibles signaux et ceux utilisés sur nos spectromètres de masse seront décrits.

2.2.2. Généralités sur les détecteurs en MS

Depuis la fin du XIX^{ème} siècle et le développement de la spectrométrie de masse, le système de détection joue un rôle primordial. Les détecteurs sont, en effet « les yeux » de l'instrument. Cependant, ce sont les avancées faites au niveau de la source et la nécessité d'analyser des quantités de plus en plus réduites qui ont poussé les plus grands développements analytiques au niveau des détecteurs [86].

Le premier système de détection qui fut utilisé par Thomson en 1913 était une simple plaque photographique. Ce type de détecteur n'a pas eu de concurrence jusqu'aux années 1930. A partir de cette période, les cages de Faraday et les photomultiplicateurs firent leur apparition. L'idée d'utiliser les multiplicateurs d'électrons date aussi des années 1930 [87] mais les premiers modèles furent fabriqués avec succès par Oschepov en URSS, Goodrich et Wiley aux USA et Adams en Grande-Bretagne [86, 88, 89] seulement à la fin des années 50. C'est juste un peu avant, en 1947, qu'apparut la multicollection [90]. A la fin des années 60, ce sont les galettes microcanaux ou en anglais Micro Channel Plate (MCP) qui arrivèrent sur le marché. Celles-ci furent initialement utilisées à des fins exclusivement militaires. Durant des décennies, les traditionnelles cages de Faraday et les multiplicateurs d'électrons secondaires ont été très utilisés et les avancées technologiques n'ont pas été révolutionnaires, ces détecteurs étant basés sur des concepts développés avant la deuxième guerre mondiale [91]. Cependant les développements de nouvelles sources d'ionisation ont apporté de nouvelles exigences du point de vue de la détection. C'est pourquoi, depuis les années 2000, de nouveaux détecteurs basés sur des principes physiques différents sont mis au point tel que les Focal Plane Detector (FDP) qui permettent une détection simultanée des ions (présentant une forte potentialité pour l'analyse isotopique) [92] ou bien les détecteurs cryogéniques, qui vont sûrement révolutionner la spectrométrie de masse organique pour la détection des masses élevées [93].

Avant d'aborder la problématique des détecteurs, il est utile de donner quelques ordres de grandeurs sur la nature des ions mesurés en spectrométrie de masse. Ces ions ont une masse comprise entre 1 et 240 u. (unité de masse atomique) pour l'analyse élémentaire mais peuvent aller jusqu'à des masses supérieures à 100 000 u. pour l'analyse des protéines. Ils sont en général monochargés, ou plus rarement bi ou trichargés. Les ions produits en Spectrométrie de Masse (MS) ont une énergie de quelques électrons-volts mais sont accélérés avec des énergies pouvant aller jusqu'à 1 MeV. En MS, les détecteurs doivent être en mesure de comptabiliser un seul et unique ion qui arrive sur le système jusqu'à des flux de plusieurs milliards d'ions par seconde ce qui représente dans tous les cas des intensités de courant très faibles (en général au maximum égales à 10^{-9} A).

L'objectif de cette étude est de décrire les principaux détecteurs utilisés en spectrométrie de masse organique et inorganique pour l'analyse de faibles signaux. Puis dans un deuxième temps, sur la base de cette revue bibliographique, les perspectives futures sur les nouvelles générations de spectromètres de masse dédiés à l'analyse isotopique seront

abordées. Auparavant, il semble intéressant de définir ce qui pourrait constituer le détecteur idéal afin de mettre en évidence les caractéristiques propres que doit posséder un détecteur.

2.2.3. Le détecteur idéal

Si des scientifiques, quel que soit leur domaine d'activité, étaient interrogés sur la question du détecteur idéal, tous donneraient à peu près la même réponse. Ainsi, Koppenaal et al. [86] reprennent dans leur revue bibliographique, les principales propriétés que devrait posséder un tel détecteur. Ces caractéristiques sont de trois ordres : les caractéristiques analytiques, les caractéristiques opérationnelles, et les caractéristiques spécifiques à la technique d'analyse.

Du côté des spécificités analytiques, le premier critère souvent recherché pour un détecteur est sa sensibilité dans le but de détecter des signaux les plus faibles possibles. Celle-ci doit s'accompagner d'un bruit de fond faible voire nul. Le rapport signal/bruit est donc un des paramètres intrinsèques fondamentaux. Le détecteur doit aussi être stable dans le temps. Il doit répondre de manière instantanée et proportionnelle au signal qu'il reçoit. Il doit pouvoir détecter simultanément les ions qu'il reçoit et ne jamais saturer quelle que soit l'intensité du signal envoyé. De plus, il doit avoir un temps de redressement court, c'est-à-dire que l'électronique associé doit retrouver rapidement son état initial après qu'un faisceau d'ions ait été comptabilisé. Et enfin, il ne doit pas discriminer les ions en fonction de leur masse, leur vitesse ou leur charge (uniformité de l'efficacité de détection).

En ce qui concerne les caractéristiques opérationnelles, le détecteur idéal doit avoir une longue durée de vie. Si tel n'est pas le cas, il doit être facilement remplaçable et doit avoir un faible coût de remplacement. Ce détecteur doit demander peu ou pas de maintenance.

Les caractéristiques communes à tous les détecteurs sont résumées dans le Tableau 4. Le détecteur idéal n'existant malheureusement pas, le détecteur doit être alors adapté à l'utilisation qui en est faite. Plusieurs exemples peuvent être, ainsi, cités en fonction du type de spectromètre de masse utilisé et des applications à mettre en œuvre. Ainsi l'analyse élémentaire fera le choix d'un détecteur hautement sensible afin de détecter les quantités d'ions présents les plus faibles possibles, et pour l'analyse isotopique un détecteur plutôt stable et très précis détectant l'ensemble des isotopes de façon simultanée sera privilégié [94]. Dans les paragraphes qui suivent, les avantages et les inconvénients de chaque détecteur seront mis en évidence par rapport aux caractéristiques du détecteur idéal.

Caractéristiques analytiques	Caractéristiques opérationnelles
Faible ou absence de bruit de fond	Longue vie
Stabilité	Peu d'entretien
Détection simultanée	Remplacement facile
Réponse indépendante de la masse	Peu onéreux
Large gamme dynamique	
Réponse Rapide	
Niveau de saturation élevé	
Uniformité de l'efficacité de détection	
Temps de redressement court	
Réponse sur une large gamme de masse	

Tableau 4 : Caractéristiques d'un détecteur idéal

2.2.4. Les cages de Faraday

Les cages de Faraday sont de longs tubes cylindriques ou rectangulaires conducteurs utilisés pour la mesure directe d'un courant créé par un faisceau de particules chargées [95]. Comme tout détecteur, les cages de Faraday et l'électronique associée forment un ensemble indissociable.

Le principe de fonctionnement des cages est relativement simple : lorsqu'un ion vient frapper le collecteur, il va se décharger et se neutraliser sur le fond de la cage créant ainsi un courant de neutralisation [96]. En raison des faibles courants d'ions mesurés en MS [86], une résistance de grande impédance est nécessaire pour convertir ce courant en tension. Cette résistance est en général de $R=10^{11}\Omega$ [97] sur les spectromètres de masse utilisés pour les analyses isotopiques. Cette résistance engendre du bruit d'agitation thermique. Ce bruit est estimé en volt par la relation de Johnson [86, 96] :

$$V_{eff} = \sqrt{4kTR \Delta f} \quad (2.1)$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température, R la résistance en Ω et Δf la bande passante de l'installation. Afin de limiter ce bruit de fond électronique, les cages de Faraday sont placées, sur les spectromètres du laboratoire, dans un boîtier, appelé Décabin, régulé en température. Cette résistance de grande impédance est responsable d'un des inconvénients majeurs des cages de Faraday : le temps de réponse. En effet, elle est montée en contre-réaction sur un amplificateur opérationnel (AO) qui permet la conversion du courant en tension. Ce circuit comporte des capacités matérialisées ou non. Concrètement sur les spectromètres de masse à thermo-ionisation du laboratoire, cette capacité est matérialisée

avec un condensateur de quelques picofarad (environ 5 pf). Cela signifie que le circuit possède une constante de temps, notée τ , équivalente à RC soit environ 0,50 s. Plus précisément encore pour que le signal atteigne 99% de sa valeur maximale il faudra attendre 10τ soit environ 5 s, d'où le temps de réponse relativement long.

Suivant l'utilisation que l'on veut faire des cages, l'ergonomie du détecteur peut être différente [4, 6-8]. De plus, la géométrie et les matériaux choisis pour fabriquer ce type de détecteurs sont relativement importants car ils permettent de limiter un autre problème majeur des cages de Faraday : l'émission d'électrons secondaires [95, 98-100]. Elle est due au fait que les ions de grande énergie cinétique peuvent arracher, lors de l'impact sur la surface métallique, des électrons. Cette émission parasite implique une surestimation du courant pour les charges positives et une sous-estimation du courant pour les charge négatives [95]. Ainsi plusieurs équipes, se sont intéressées à la forme de la cage de Faraday : Thomas et al. [99] préconisent ainsi une cage de forme biseautée. Tandis que, 4 ans après cette étude Naieni et al. [95] favorisent une forme semi-cylindrique. Afin qu'aucun ion ou électron ne rebondisse ou ne s'échappe, le rapport profondeur sur diamètre doit être étudié avec attention. Du côté des matériaux, c'est le graphite qui est privilégié. En effet, recouvrir la cage d'une fine couche de graphite limite l'émission d'électrons secondaires. Une autre possibilité consiste à inclure la cage de Faraday dans un autre tube porté à un potentiel négatif [95, 98, 101].

Les cages de Faraday ne sont pas aussi sensibles que les Channeltron, les multiplicateurs d'électrons secondaires, ou bien les galettes à micro-canaux mais elles sont beaucoup plus robustes et plus stables dans le temps et ont une durée de vie plus longue [86, 91, 94, 101, 102]. Afin d'améliorer la sensibilité des cages de Faraday, les constructeurs implantent actuellement des résistances de $10^{12}\Omega$ [103]. Ces résistances permettent de détecter de plus faibles signaux [94, 104]. Selon l'équation (1), V_{eff} est aussi amplifié d'un facteur $\sqrt{10}$ [103], et par conséquent le bruit de fond mesuré est réduit. Le rapport signal sur bruit est, donc, augmenté d'un facteur 3.

Les cages de Faraday ont une large gamme dynamique pour l'analyse de courants d'ions. Bien conçues, elles peuvent détecter des courants de 10^{-15}A soit environ 6000 coups par seconde [91, 101, 105]. Les constructeurs tentent d'élargir la gamme dynamique de ces cages de Faraday. Pour arriver à leur fin, sur les blocs multicollecteurs, les constructeurs jouent sur le fait que chaque cage de Faraday est reliée à une carte différente en implantant sur les cartes des résistances de valeurs variables (entre 10^{10} et 10^{12}). Chacune des cages étant

reliée à des relais qui permettent de mettre en relation la cage de Faraday et la résistance désirée [106].

Pour résumer, les principaux avantages des cages de Faraday sont leur simplicité, leur stabilité et leur large gamme dynamique, ce qui en fait un détecteur de choix pour l'analyse isotopique. Leur principal inconvénient est leur faible sensibilité due à un bruit de fond élevé.

2.2.5. Les multiplicateurs d'électrons secondaires

2.2.5.1. Généralités et définitions

Historiquement parlant, le brevet concernant les multiplicateurs d'électrons a été déposé en 1934 par Philo T. Farnsworth [87]. Il existe deux grands types de multiplicateurs d'électrons :

- Les multiplicateurs à dynode continue,
- Les multiplicateurs à dynodes discrètes.

Des multiplicateurs à dynode continue dérivent les galettes à micro-canaux et les détecteurs intégrés.

Le principe de fonctionnement des multiplicateurs d'électrons est simple. Il repose sur 2 principes : la conversion ions-électrons et la multiplication des électrons. Un terme important pour parler des multiplicateurs est le gain. Il se définit comme le rapport de l'amplitude du signal de sortie sur le signal d'entrée [89]. En règle générale, dans le cas de la détection des ions le gain peut s'écrire de la manière suivante :

$$G = \delta_{ie} \delta_{ee}^{n-1} \quad (2.2)$$

Où G représente le gain, δ_{ie} la conversion ions-électrons, n le nombre d'émission secondaire moyen, et δ_{ee} la conversion électrons-électrons.

En général, la plupart des multiplicateurs d'électrons peuvent fonctionner selon 2 modes différents : le mode analogique et le mode comptage d'ions ou d'impulsions.

Le mode analogique considère la mesure du courant de sortie comme une variable en continue avec un amplificateur linéaire analogique. Concrètement à la sortie du détecteur, se trouve un amplificateur opérationnel monté en contre-réaction totale avec un filtre passe bas RC avec une résistance comprise entre 10^6 et $10^9 \Omega$. Le signal mesuré est ainsi proportionnel au courant d'ions et au gain total du multiplicateur et il est associé à une fluctuation d'autant

plus faible que le courant est intense. C'est un mode très adapté pour la mesure des courants d'ions $> 10^{-16}$ A [96, 97, 107].

Le mode comptage est un mode opérationnel pour lequel le signal recueilli correspond à un évènement. Le comptage est essentiellement utilisé quand le signal d'entrée est faible [89]. La tension ainsi créée est faible et doit être amplifiée par un pré-amplificateur rapide. Ensuite un discriminateur d'amplitude applique une tension seuil en deçà de laquelle le signal n'est pas comptabilisé. Cette tension permet de supprimer les bruits de diverses origines générés par les circuits électroniques. Ensuite, vient dans la chaîne de comptage un circuit de mise en forme du signal, une échelle de comptage et un chronomètre [96, 97, 107, 108]. De nos jours, la plupart des instruments peuvent changer automatiquement de mode de collection [94].

Un problème inhérent à ce type de détecteurs est la non-linéarité. Cette non-linéarité a pour origine, entre autres, un problème de comptage d'ions. En effet, lorsque le détecteur est utilisé en mode comptage, le détecteur et l'électronique ne sont pas capables de compter un ion instantanément après que l'ion précédent ait frappé le détecteur [109, 110], l'intervalle de temps où le détecteur est « indisponible » est appelé temps mort. Les multiplicateurs d'électrons sont des détecteurs non-paralysable c'est-à-dire qu'ils ignorent un deuxième évènement [111] qui intervient de suite après le premier évènement. Dès lors, il est possible de corriger du temps mort en utilisant la formule suivante [94, 109, 110, 112] :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{1 - \tau I_{\text{mesurée}}} \quad (2.3)$$

où $I_{\text{corrigée}}$ est l'intensité corrigée du temps mort, $I_{\text{mesurée}}$ l'intensité mesurée et τ le temps mort en seconde. De nombreuses méthodes expérimentales permettent de déterminer ce temps mort [109, 113, 114]. Concrètement, si le temps mort n'est pas estimé, l'effet le plus important sera la sous-estimation du taux de comptage par la perte d'une partie du signal d'entrée. Le temps mort mesuré est la somme des temps morts des composants électriques qui composent la chaîne de détection.

Enfin, un autre phénomène majeur se produisant dans les multiplicateurs d'électrons secondaires est le phénomène de saturation. En fait, il existe trois types d'effets de saturation [115]. Le premier est la saturation causée par la charge d'espace de la cascade d'électrons qui réduit le champ électrique entre les dynodes [115-118]. Cet effet est conséquent sur les Channeltron qui ont un gain élevé et un diamètre relativement important. Le second type de saturation évoqué se produit quand la paroi qui acquiert des charges positives générées après la cascade d'électrons, neutralise le champ électrique du multiplicateur. Cette saturation se

produit en général dans le cas des galettes micro-canaux avec des canaux droits [115, 117, 119]. Enfin la dernière catégorie de saturation, appelée saturation de courant, se produit quand la fréquence de sortie du signal est grande. Dans ce cas, la valeur du gain du détecteur n'est plus la même et diminue [120], ce qui peut entraîner qu'une partie des ions qui parvient au détecteur ne soit plus comptabilisée car une partie du signal passe en dessous du seuil de discrimination. Ce phénomène est appelé affaissement [94, 117, 121] et cette saturation est universelle pour tous les types de SEM.

2.2.5.2. Les multiplicateurs d'électrons secondaires à dynode continue ou Channeltron (CEM)

Historiquement, si Farnsworth est le premier à avoir décrit les multiplicateurs d'électrons dans les années 30, les premiers CEM sont construits par Oschepkov pour le côté russe, Adams et Manley pour le Royaume-Uni et Goodrich et Wiley pour les USA à la fin des années 50 [88, 122, 123]. Ils ont été construits initialement pour des applications en imagerie notamment pour des applications militaires avec la vision nocturne [124].

Les multiplicateurs d'électrons à dynode continue ou Channeltron (Figure 10) sont des tubes de verre ou de céramique de 1 mm de diamètre intérieur et de 10 à 100 mm de longueur qui permettent d'amplifier de faibles courants d'ions [88]. Ces tubes sont recouverts à l'intérieur d'un oxyde métallique d'un semi-conducteur [88, 97] ayant une haute résistivité permettant la création de son propre gradient de potentiel pour permettre l'accélération des électrons. Ils peuvent être précédés d'une ou plusieurs dynodes de conversion [125]. Le diamètre intérieur (environ 1 mm) du tube est très important pour les paramètres opératoires contrairement au diamètre extérieur qui n'a aucune influence.

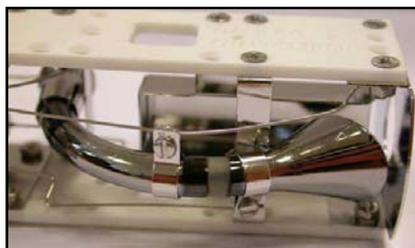


Figure 10 : Un Channeltron

La Figure 11 montre une section d'un Channeltron fabriqué par Burle [89], l'émission secondaire se produit dans les 200 premiers *Ångström* de la surface. Certaines couches jouent un rôle important car de nombreuses propriétés des mesures découlent de ces paramètres physiques.

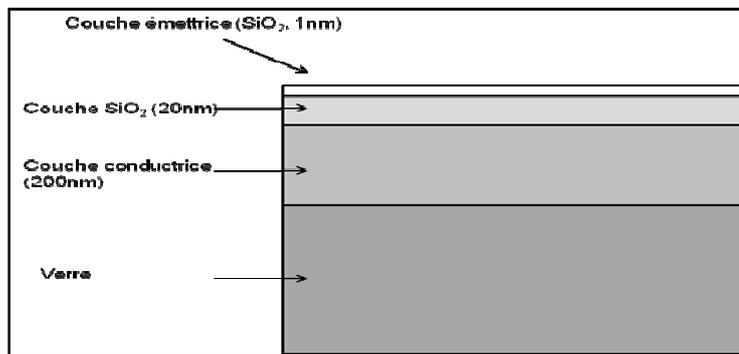


Figure 11 : Représentation des différentes couches d'un Channeltron d'après [89]

Le principe de fonctionnement est simple : une tension est appliquée aux bornes du détecteur. Celle-ci va produire un champ électrique d'accélération continu. Un ion qui va heurter l'entrée du détecteur, va produire des électrons secondaires qui vont, à leur tour, produire d'autres électrons en cascade dans le tube du Channeltron. Ces derniers vont être collectés au bout du tunnel. Il existe donc une relation linéaire entre le courant de sortie et le courant d'entrée, en tenant compte du fait qu'à la sortie le courant ne dépasse pas quelques pourcents du courant de conduction circulant dans la paroi du canal.

Le gain du détecteur est fonction du coefficient d'émission secondaire, de la tension appliquée aux bornes du détecteur et du rapport longueur/diamètre [89, 120, 126]. L'efficacité de détection²⁴ dépend, quant à elle, plus de la particule incidente que des paramètres géométriques. En effet, elle est fonction essentiellement de la vitesse, de l'énergie de l'ion, de la masse, de la charge, de l'angle d'incidence [127] et du point d'impact sur la surface [89, 128-130]. Pour un même type de Channeltron, la courbe de l'efficacité de détection n'est pas reproductible [126, 131]. Elle décroît de façon exponentielle lorsque le rapport m/z augmente [89]. Lorsque l'énergie des ions est faible l'efficacité de détection est très faible et peut même atteindre une valeur seuil d'énergie pour laquelle l'efficacité est nulle, l'efficacité tend vers une valeur asymptotique pour les ions d'énergie élevée [89, 132-135].

Les principaux avantages des Channeltron sont leur bonne résistance à l'exposition à l'air, par rapport au SEM à dynodes discrètes, et leur simplicité d'utilisation. De plus, ils sont compacts, peu chers [126] et stables dans le temps. Certains Channeltron peuvent avoir une large gamme dynamique car ils fonctionnent avec les 2 modes (analogique et comptage d'impulsion) [89]. Les inconvénients des Channeltron par rapport aux SEM à dynodes discrètes sont : i) la dépendance du temps mort en fonction du rapport m/z [89, 136], ii) un bruit de fond plus élevé par rapport aux SEM [97], iii) des phénomènes plus marqués de saturation [96] et iv) leur durée de vie limitée [89, 137].

²⁴ capacité d'une particule incidente à produire un électron secondaire

Ils sont donc utilisés dans les cas où le coût et l'encombrement sont des critères de choix importants. On les retrouve notamment en spectrométrie de masse quadripolaire et en spectrométrie de masse à piège ionique. En revanche, en raison de l'entrée de forme conique, ils sont déconseillés pour un spectromètre de masse à temps de vol [138].

Dans le cas des applications isotopiques, la miniaturisation des Channeltron a permis d'équiper les spectromètres de masse multi-collection. Ils ont pu être mis à la place qu'occupent traditionnellement les cages de Faraday et ont permis ainsi l'analyse isotopique d'isotopes peu abondants [45, 139-141]. Richter et al. et d'autres décrivent en 1994 les performances des Channeltron pour les applications isotopiques [140, 141].

2.2.5.3. Les galettes micro-canaux (MCP) et galettes micro-sphères (MSP)

Une galette micro-canaux (MCP) est aussi une variante des Channeltron. Il s'agit d'un réseau de 10^4 à 10^7 CEM miniatures parallèles les uns par rapport aux autres. Le diamètre des canaux est de l'ordre de 10-100 μm avec un rapport longueur sur diamètre compris entre 40 et 100 [116]. L'axe des canaux est orienté de façon normale ou avec un léger angle par rapport à l'entrée du détecteur. La taille de la galette est de quelques centimètres de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur [97]. Le principe de ces plaquettes micro-canaux est similaire à tout multiplicateur d'électrons. L'alimentation pour les MCP est d'environ -1,5 kV [96] et la résistance totale entre les électrodes est de $10^9 \Omega$. Pour une galette, le gain est compris entre 10^2 et 10^5 [86]. L'efficacité de détection des MCP, quant à elle, peut aller de 5 à 100% en fonction de l'énergie des ions qui arrivent sur le détecteur. Elle est fonction de l'énergie des ions, de la masse, de la charge électrique, de l'angle d'incidence [142]. Contrairement au gain, l'efficacité est indépendante de la tension appliquée sur les MCP [116, 143]. Ce sont des détecteurs de choix pour les spectromètres à temps de vol et l'imagerie ionique en raison du faible parcours que les électrons font dans ce type de détecteurs, la largeur de l'impulsion est étroite et la fluctuation de signal temporelle est faible [86, 96, 97, 115, 116, 138]. En revanche, ces détecteurs sont fragiles aux conditions environnementales. Afin de réduire le coût des MCP et d'améliorer la reproductibilité dans la production, de nouveaux matériaux tel que de l'oxyde d'aluminium ont été testés [144] ce qui offre plusieurs avantages par rapport aux anciens matériaux dont une sensibilité plus faible au champ magnétique et une meilleure robustesse vis-à-vis des radiations [145, 146].

Développé dans les années 90 par Naaman et Vager [147], Les galettes micro-sphères MSP sont une variante des MCP. Ce détecteur est constitué de billes de verre recouvertes

d'un matériau partiellement conducteur et émetteur d'électrons secondaires. Ces billes de verre ont un diamètre de quelques dizaines de micromètres et sont cintrées dans une fine plaque poreuse formant ainsi une structure irrégulière. Les détecteurs MSP simples mesurent 0,7 mm et les doubles 1,4 mm. Le diamètre standard de ce disque est de quelques dizaines de millimètres de diamètre [148, 149]. Cette plaque est recouverte d'un matériau conducteur et deux électrodes (une sur chaque face) permettant de délivrer une tension de quelques kilovolts (entre 3 et 4kV) aux bornes du détecteur [86, 150, 151]. Le fonctionnement de ces MSP est similaire au MCP. Contrairement, aux MCP, sur ce type de détecteur, il n'y a aucun électron secondaire mort car il n'y a pas de surface morte (non active). Ils procurent aussi un meilleur gain [150] et sont plus robustes que les MCP [147]. Des études montrent aussi que les MSP ont une meilleure résolution temporelle mais une moins bonne efficacité que les Channeltron. Contrairement à ce qui a été constaté pour les autres types de multiplicateurs d'électrons, l'efficacité ne semble pas diminuer lorsque le rapport m/z augmente [152].

2.2.5.5. Les multiplicateurs d'électrons secondaires à dynodes discrètes (SEM)

Il s'agit des plus communs des détecteurs utilisés en spectrométrie de masse. Les premiers SEM sont dérivés de la technologie des photomultiplicateurs [86, 153]. Ils ont été développés dans les années 30, suite aux rapides progrès faits dans le développement de la photomultiplication [107, 154].

Les multiplicateurs d'électrons secondaires (SEM) à dynodes discrètes sont traditionnellement constitués d'une série de dynodes (en général entre 10 et 20) en Cuivre-Béryllium entre lesquelles est appliquée une tension comprise entre 1 000V et 5 000V. La première dynode de l'ensemble est appelée dynode de conversion car elle permet la conversion ions-électrons. La dernière dynode, appelée collectrice, collecte les électrons et est généralement reliée à un potentiel proche de la masse [96]. Chaque dynode possède une amplification qui lui est propre. Le produit de cette amplification est le gain du détecteur. La conversion ions-électrons donne un rendement variant de 1 à 3 électrons par ion [96]. Si δ_{ie} est le rendement ions-électrons de la première dynode et δ_{ee} l'amplification électrons-électrons, le gain G du collecteur est donné par la relation (3.2). Il est fonction de la différence de potentiel appliquée entre deux dynodes. En fait, le gain lorsque le détecteur est soumis à un faisceau d'électrons s'exprime de la façon suivante :

$$G = \delta_{ee}^n = \left(\frac{KV_0}{n}\right)^n \quad (2.6)$$

Où V_0 est la tension appliquée et K une constante et N le nombre de dynodes. Il peut aller au-delà de 10^7 [96]. Chaque dynode est courbée de façon à focaliser les ions réémis en direction

de la dynode suivante qui est portée à un potentiel moins négatif que la précédente et par conséquent, contrairement aux Channeltron, la trajectoire des électrons est parfaitement connue [155].

Le gain du détecteur dépend alors de la composition et de l'état de la surface de chaque dynode, de l'accélération entre chaque dynode, du nombre de dynodes et du courant circulant entre les dynodes. Donc, comme dans les cas précédents, de nombreux phénomènes physiques influent la réponse du détecteur. Ils peuvent être internes au détecteur comme ceux présentés ci-dessus ou bien dépendants de l'ion comme la vitesse, l'angle d'impact [156] ...

L'efficacité relative est comprise entre 90 et 100% en comparaison avec les cages de Faraday lesquelles ont une efficacité proche de 100% [156, 157]. Le temps mort d'un SEM est égal à la largeur d'une impulsion soit environ 10-15 ns mais le temps mort associé à l'électronique peut être prédominant.

Actuellement, des sociétés telles que Varian (racheté par Agilent) ont déposé des brevets sur des multiplicateurs qui peuvent, si le courant d'électrons devient trop intense, dévier et contrôler le faisceau d'électrons tout en continuant de fonctionner en mode comptage. Ce système permet d'avoir un temps de vie plus long, de ne plus avoir la calibration entre les 2 modes, de conserver une large gamme dynamique, et de limiter ainsi les coûts de fonctionnement. D'autres proposent des détecteurs avec des dynodes en oxyde d'aluminium, supposés plus stables à l'air [156]. Ce type de détecteurs a été miniaturisé, ce qui était difficilement faisable dans les années 70 en raison des problèmes d'émission de champ [155], et ils ont pu être installés dans les blocs multicollecteurs [106]. Cette dernière avancée a permis la mesure de très faibles quantités de matière ou d'isotopes peu abondants pour l'analyse isotopique [156, 158-160]. Cependant, comme on peut le voir dans certaines publications, ces détecteurs nécessitent des optimisations et des calibrations fines ce qui n'est pas le cas des cages de Faraday où la plupart des calibrations et optimisations se font de manière automatique comme le montre Richter et al. [156, 158].

2.2.6. L'électrode de Daly

En 1960, Daly décrit pour la première fois un nouveau type de détecteur [161]. Ce détecteur est un détecteur hybride car il permet la conversion ions/électrons puis électrons/photons et enfin photons/électrons. Ce détecteur a la forme d'un T en acier inoxydable dans lequel se trouve, d'un côté, une électrode en acier inoxydable recouverte

d'une couche d'aluminium, de l'autre un scintillateur ou une plaque de phosphore suivi d'un photomultiplicateur (Figure 12).

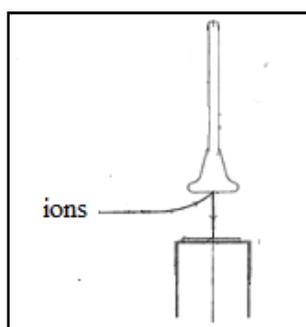


Figure 12 : Détecteur de Daly

2.2.6.1. L'électrode

L'aluminium a été choisi pour sa capacité à émettre des électrons secondaires lorsqu'il est soumis à un bombardement d'ions. L'aluminium est déposé sous vide sur une structure en acier inoxydable. Le fait d'avoir une surface polie augmente l'émission d'électrons secondaires. Cette électrode est portée à un potentiel négatif compris entre 20 à 30 kV [96]. Ainsi, les ions arrivant sur l'électrode (Figure 13) vont permettre l'émission de 5 à 10 électrons secondaires qui vont être convertis par le scintillateur en photons.



Figure 13 : Electrode de Daly

2.2.6.2. Le scintillateur et le photomultiplicateur

Les électrons secondaires sont détectés par une couche de phosphore organique de quelques millimètres d'épaisseur ou par un scintillateur. Une face de cette tablette est recouverte d'un film d'aluminium déposé sous vide. La traversée de cette couche entraîne au niveau des électrons une perte d'énergie. Ce film permet néanmoins de relier à la terre la plaque de phosphore afin d'augmenter la production de lumière. Un des principaux avantages de cet écran de phosphore, c'est qu'il peut servir de fenêtre de vide, c'est-à-dire que le photomultiplicateur sera en dehors de la chambre sous vide du spectromètre [86]. Directement accolé au scintillateur se trouve le tube photomultiplicateur. Le principe de fonctionnement de

cette partie du détecteur est le même qu'un SEM à dynodes discrètes (cf. paragraphes précédents). Une petite photocathode, permettant la conversion photon-électrons, sera choisie préférentiellement afin de réduire le bruit de fond du détecteur.

Ce type de détecteur a l'avantage d'avoir un très faible niveau de fond de l'ordre de 10^{-20} A et donc de permettre, en isotopie, la mesure des ions peu abondants tout en gardant une bonne précision sur les mesures. De plus, comme ce sont les photons qui sont en dernier lieu détectés, les effets du biais de masse sont minimisés. Son temps de réponse rapide lui procure une bonne résolution temporelle et une bonne résolution en masse pour les spectromètre de masse à temps de vol [86]. En revanche, la mesure de trop forts courants accentue la dégradation du photomultiplicateur et du scintillateur.

2.2.7. Les détecteurs cryogéniques

Les détecteurs cryogéniques ont été développés au début des années 80 pour des domaines d'application très différents de la spectrométrie de masse (physique des particules, l'astrophysique...). La principale motivation pour avoir développé ce type de détecteurs en spectrométrie de masse à temps de vol (TOFMS) est la capacité de détecter des particules avec un rapport m/z élevé, avec une efficacité proche de 100% [86].

Les détecteurs cryogéniques possèdent trois avantages en TOFMS [162] : i) l'efficacité de détection ne diminue pas pour les m/z élevés, ii) la résolution en énergie procurée par ce type de détecteur peut être utilisée pour discriminer la charge de la particule, iii) ils peuvent discriminer des fragments d'une molécule ionisée de même état de charge. Néanmoins, l'utilisation de ce type de détecteur induit quelques difficultés : i) ils sont relativement lents ($\sim \mu s$), ii) ils ont une petite surface ($< 1 \text{ mm}^2$), iii) ils ne fonctionnent qu'à de très faibles températures ($< 3 \text{ K}$), iv) des collimateurs refroidis et/ou une optique ionique refroidie doivent être utilisés pour limiter l'exposition aux rayons infrarouges de la pièce.

Il existe un nombre important de cryodétecteurs, Twerenbold a écrit une revue sur tous les types de cryodétecteurs mais seulement quelques uns sont utilisés en spectrométrie de masse [163].

2.2.8. Les détecteurs de plan focal

Les détecteurs de plan focal sont des détecteurs capables de faire de la détection simultanée. La détection simultanée optimise la qualité des données, réduit ou élimine le bruit de fond et supprime les dérives que peut produire un spectre obtenu en séquentiel. De nombreux détecteurs de plan focal ont été étudiés et ont fait l'objet d'une revue en 2004 [90].

Depuis 2002 [102], sont développés des réseaux de micro-cages de Faraday qui présentent un intérêt particulier. Ces micro-réseaux de cages de Faraday pourraient améliorer la justesse et l'efficacité des mesures pour la mesure des rapports isotopiques [101]. Darling et al. [164] ont décrit les bénéfices d'un tel type de réseaux en spectrométrie de masse. Le premier avantage est une réduction du temps d'acquisition, due à la simultanéité de détection [91].

Le réseau de cages de Faraday est associé à un multiplexeur et à un amplificateur opérationnel (AO) permettant d'intégrer le signal [90, 102, 164]. La sensibilité de ce type de détecteur est due au fait que le condensateur, monté en contre-réaction sur l'AO, a une capacité très réduite par rapport à une cage de Faraday classique (environ 36fF). De ce fait, un faisceau de quelques ions peut être détecté de façon reproductible moyennant un long temps d'intégration [91].

Ce type de détecteur pourrait être utile dans de nombreuses applications dont notamment celles où des petites quantités d'échantillons sont disponibles [164]. Depuis 2007, l'équipe de Schilling présente ces résultats en utilisant ce type de détecteur en ICPMS pour l'analyse élémentaire, et isotopique [165-169]. Ils parlent de limites de détection comprises entre 0,6 ppt pour un réseau de 32 « cages » et 11 ppt pour un réseau de 512 « cages » pour les terres rares. Les justesses obtenues en analyses isotopiques sont de l'ordre du % alors que les reproductibilités sont de l'ordre de 300 - 500ppm. En 2010, AMETEK a lancé la commercialisation d'un ICPMS contenant ce même type de détecteurs basés sur la détection directe de charges [170].

2.2.9. Cas particulier de la multi-collection

C'est le mode de détection le plus utilisé en analyse isotopique. Un bloc multicollection contient à l'intérieur plusieurs détecteurs d'un même type ou non. La plupart des monodétecteurs étant bien connus et leurs technologies matures, il s'agit donc d'adapter

leur design et leur taille pour permettre leur implantation dans un bloc multicollecteur. Suivant les constructeurs, les détecteurs sont déplaçables à l'intérieur du bloc et sont donc placés sur la trajectoire de l'ion à détecter. Si les détecteurs ne sont pas mobiles, le secteur magnétique et l'optique ionique sont utilisés pour permettre aux ions d'atteindre le détecteur. La première trace de multicollecion date de 1947 [29]. La première implantation sur un ICPMS date de 1992 [171] et le premier instrument à être commercialisé est le Plasma 54 de VG Elemental. Actuellement, les multicollecteurs sont constitués de cages de Faraday, SEM, Channeltron ou électrode de Daly et en conséquence tous les développements nouveaux des multicollecteurs sont précédés par des innovations sur ces différents types de détecteurs [90]. En mesures isotopiques, le principal avantage de la multicollecion est de s'affranchir des fluctuations du faisceau d'ions en collectant tous les isotopes d'intérêts en même temps. L'un des inconvénients de ce type de détection est la calibration entre les différents détecteurs. En effet, bien que les systèmes d'amplification soient ajustés électroniquement dans le cas des cages de Faraday, l'efficacité de détection peut-être différente et la mesure de l'intensité du faisceau d'ions n'est pas forcément équivalente dans les différentes cages selon leur construction [172]... De plus, la calibration entre des détecteurs de types différents peut nécessiter une calibration manuelle. Afin de s'affranchir de la mesure des gains d'amplification, il est possible de faire de la multicollecion dynamique en faisant tourner réellement ou virtuellement les différents faisceaux d'ions sur les collecteurs. Un constructeur a mis en place un système de relais permettant aussi de relier différents types d'amplificateurs aux cages de Faraday afin d'augmenter sensiblement la gamme dynamique (cf. §3.2). En 2005, Wieser et al. consacrent une publication à la multicollecion et s'intéressent à l'avenir des MC-ICPMS [173].

2.2.10. Conclusions sur l'étude bibliographique et axes d'orientation

Dans les paragraphes précédents, nous nous sommes limités à la description des principaux détecteurs et de certaines de leurs caractéristiques, présents sur les spectromètres du laboratoire ou utilisés pour la détection de faibles signaux. Cette liste propose un grand choix de détecteurs qui offrent tous des caractéristiques qui leurs sont propres. Elles peuvent présenter soit des points forts soit des points faibles. Les principales catégories de détecteurs sont reprises dans le tableau ci-dessous qui résume les forces (notées +) et les faiblesses (notées -) des détecteurs.

Détecteurs	Sensibilité	Gamme dynamique	Précision	Rapidité	Stabilité	Longévité	Détection simultanée	Saturation élevée	Entretien	Solidité	Prix	Uniformité de l'efficacité de détection
Cages de Faraday	-	+	++	-	++	++	Non	+	+	+	+	+
SEM	+	+/-	-	+	-	-	Non	+/-	+	-	-	-
Channeltron	+	+/-	-	+	-	-	Non	+/-	+	-	+	-
MCP	+	+/-	-	+	-	-	Non	+/-	+	-	-	-
MSP	+	+/-	-	+	-	-	Non	+/-	+	-	-	-
Electrode de Daly	+	+/-	+/-	+	-	+/-	Non	+/-	+	+/-	-	-
Multicollection	+	+	+	+/-	+	+/-	Oui	+	+/-	+/-	-	+/-
Détecteurs Cryogéniques	+	+	+	+/-	+		Non	+	-		-	+
micro cages de Faraday	+	+	+	+	+	+	Oui	+	+	+	-	+

Tableau 5 : Forces et faiblesses de différents types de détecteurs

Il est temps maintenant de se focaliser sur les techniques de détection qui nous permettraient d'atteindre les objectifs au niveau des analyses isotopiques. Ces objectifs ont pour finalité, entre autres, la réduction des quantités d'échantillons en particulier radioactifs en vue de réduire la quantité de déchets et l'exposition des utilisateurs à la matière radioactive et la mesure de très faibles signaux. Cette réduction doit préserver néanmoins les incertitudes, la précision et la justesse obtenues avec des quantités usuelles.

Que ce soit pour les SEM ou pour les cages de Faraday, de nombreux développements ont été réalisés récemment. En effet les résistances de $10^{12}\Omega$, permettent de diminuer la limite de détection et l'analyse des isotopes peu abondants. Le système de relais mis en place par la société Thermo, qui permet ainsi d'amplifier à l'aide de différentes résistances le signal, permet d'atteindre lui aussi les objectifs fixés. De nouveaux développements pourraient consister soit à construire de nouvelles résistances de $10^{13}\Omega$ voire $10^{14}\Omega$ afin d'analyser de très faibles signaux à l'aide de ce détecteur qui reste un des plus stable du marché.

Au niveau des SEM et des Channeltron, ils ont subi quelques modifications ces derniers temps (la plus grande étant la miniaturisation des SEM) qui ont permis leur installation dans les blocs multicollecteurs. Néanmoins, ils souffrent toujours de leur instabilité dans le temps ainsi que de la reproductibilité dégradée des mesures. Il s'agirait dans ce cas de travailler sur les matériaux utilisés.

Si les détecteurs cryogéniques peuvent présenter a priori un moindre intérêt pour les mesures isotopiques en raison des contraintes qu'ils imposent, il se pourrait qu'au contraire les détecteurs de plan focal soient l'avenir de la multi-collection car les travaux menés

récemment sont très encourageants et un constructeur (AMETEK) a construit un spectromètre possédant un tel système de détection. Les diverses études déjà réalisées ont montré que ce type de détecteur possède une large gamme dynamique de mesure et une faible limite de détection. De plus, ce type de détecteur permet une vision simultanée du spectre complet, et donc dans des sources de type thermo-ionisation ou plasma, ils inhiberaient les fluctuations d'émission. Le seul problème viendrait plutôt de la justesse que procurent les premières mesures. Mais, ces détecteurs n'en sont qu'à leurs débuts et ils semblent très prometteurs.

Ainsi, la détection semble revenir au premier plan depuis une dizaine d'années. Ceci a été possible grâce aux nouvelles demandes créées par le développement de nouvelles sources d'ions, le besoin d'analyser des espèces de masse de plus en plus élevées et de plus en plus complexes et à des concentrations de plus en plus faibles mais grâce aussi aux nouveaux analyseurs qui sont de plus en plus performants. Une nouvelle génération de détecteurs est ainsi à l'étude qui permettra d'améliorer les performances analytiques lorsqu'elle sera arrivée à maturité.

2.3. Optimisation des détecteurs implantés sur l'Isoprobe-T

2.3.1. Avant propos

Les détecteurs implantés sur les spectromètres de masse à Thermo-ionisation (cages de Faraday, électrode de Daly et Channeltron) nécessitent une optimisation et une calibration indispensables pour réaliser ensuite des mesures justes et précises. Il était donc important, avant de présenter les premiers résultats, de présenter dans le détail les différentes étapes de l'optimisation pour chaque type de détecteurs. Cette étude nous permettra aussi de mettre en évidence les sources d'incertitudes à prendre en compte pour la suite de notre étude. Les optimisations de l'électrode de Daly et des différents Channeltron de l'Isoprobe-T ont été réalisées intégralement dans le cadre de cette étude. Les calibrations et vérifications doivent être réalisées régulièrement afin d'assurer la validité des résultats analytiques.

2.3.2. Optimisation des cages de Faraday

Les cages de Faraday sont les plus simples des détecteurs utilisés du point de vue de l'optimisation. Elles demandent peu d'entretien et présentent de très bonnes robustesses et longévités. Chaque cage de Faraday étant reliée à un amplificateur opérationnel associé à une résistance de haute impédance (cf. § 2.2.), quelques réglages sont nécessaires.

2.3.2.1. Détermination des temps de réponse des amplifications et corrections associées

Les amplificateurs associés aux cages de Faraday ont des réponses lentes et irrégulières en raison de la présence d'une résistance de haute impédance et d'un condensateur montés en contre réaction sur l'amplificateur. Il est donc nécessaire d'en tenir compte pour cela des corrections purement électroniques, appelées Tau-gain et Tau-time sur les instruments de type VG doivent être effectuées.

Le principe de la méthode est simple : il consiste en l'envoi d'un faisceau d'ions de 4×10^{-11} A au centre d'un pic puis de dévier le faisceau et de mesurer le courant résiduel aux bornes de la résistance en fonction du temps. On peut ainsi tracer la décroissance du courant enregistré comme illustré sur la Figure 14 (exprimé en ppm du faisceau d'ions initial, ici 4×10^{-11} A). Le réglage des Tau gain et Tau time est optimal lorsque les lignes de bases retournent à leurs valeurs initiales (offset) à plus ou moins 5 ppm dans un intervalle de temps inférieur à 2 s. Si cela n'est pas le cas comme sur la Figure 14, le Tau time doit être modifié (décalage selon l'axe des abscisses) ainsi que le Tau gain (décalage selon l'axe des ordonnées, ici une correction d'environ 5 ppm est nécessaire) [174].

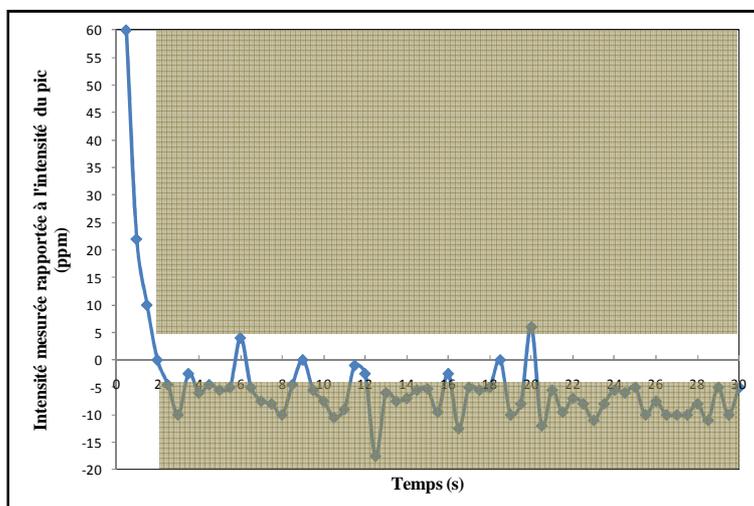


Figure 14 : Détermination des Tau gain et Tau time sur l'Isoprobe-T

Le tableau ci-dessous (Tableau 6) récapitule les Tau-times et Tau-Gains des détecteurs utilisés dans cette étude. Les temps de réponses des cages de Faradays sont donc de plusieurs secondes (entre 2 et 5) et les décalages de la valeur d'offset sont d'une dizaine de ppm. La calibration de ces paramètres est réalisée régulièrement lors des différentes maintenances. Ces paramètres ont une importance particulière lorsqu'il y a des sauts rapides de champ

magnétique ou lors de montées (ou descentes) rapides de signal sur les cages de Faraday par exemple lors des mesures en peak jumping.

Cages de Faraday	Low3	Low2	Axial	High1	High2	High3	High4	High5	High6
Tau Time (s)	3,8	5,1	3,2	3,5	3,2	4,1	3,0	3,2	3,2
Tau Gain (ppm)	27	35	27	24	27	20	27	20	31

Tableau 6: Tau gain et Tau times des cages de Faraday utilisées dans cette étude

2.3.2.2. Gains d'intercalibration / Efficacité relative des cages de Faraday

Chaque amplificateur, relié aux cages, possède une réponse pour un signal donné qui lui est propre et en conséquence pour réaliser des mesures en multi-collection statique, il est nécessaire de les calibrer entre eux. Cette intercalibration est réalisée sur les instruments grâce à une procédure automatique qui permet d'envoyer des signaux très stables à l'entrée des amplificateurs. Une faible tension (environ 0,2 V) et une tension élevée (environ 9 V) sont appliquées successivement sur les amplificateurs et la réponse est enregistrée et comparée à la valeur de l'amplificateur de référence (celui relié à la cage axiale). Ces deux valeurs de tension haute et basse, qui simulent respectivement un haut signal et un bas signal, permettent de couvrir l'ensemble de la gamme dynamique utilisée sur les cages de Faraday sur ce type de spectromètre. A partir de ces mesures, un gain d'intercalibration peut être déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$G_{i/ax} = \frac{U_{haute}(i) - U_{basse}(i)}{U_{haute}(ax) - U_{basse}(ax)} \quad (2.8)$$

Où $U_{haute}(i)$ et $U_{basse}(i)$ représentent respectivement la tension élevée et la tension basse appliquées sur l'amplificateur du détecteur i et $U_{haute}(ax)$ et $U_{basse}(ax)$ celles du détecteur axial. La méthode permettant l'intercalibration des amplificateurs repose sur une mesure de plusieurs cycles qui se fera séquentiellement sur les toutes les cages de Faraday. La calibration est réalisée quotidiennement. Les répétabilités des gains obtenues sur dix cycles de mesures sont inférieures à 0,0005 %. La figure ci-dessous (Figure 15) présente une carte de contrôle mise en place pour le collecteur H5 sur une période de deux mois. L'objectif de ce type de contrôle est de vérifier l'intégrité de l'électronique des cages de Faraday. Ces cartes de contrôle permettent de mettre en évidence au cours du temps des problèmes électroniques et sont indispensables pour la validité des mesures isotopiques en TIMS.

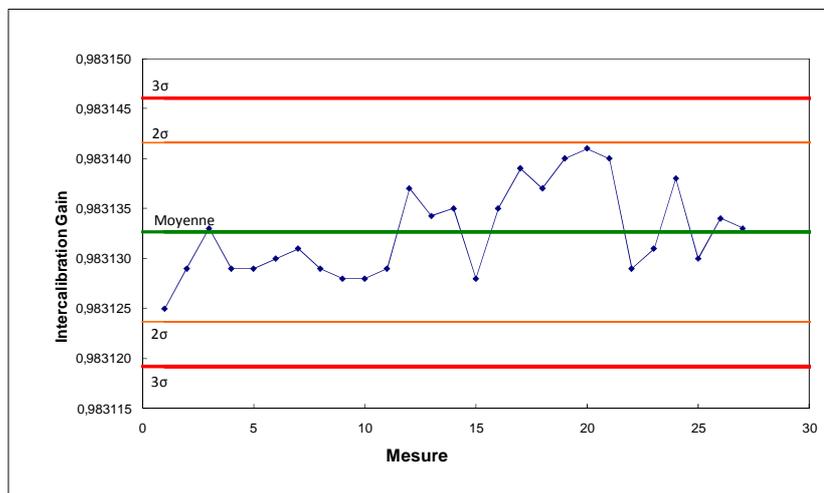


Figure 15 : Carte de contrôle des gains d'intercalibration pour la cage de Faraday H5. La moyenne des gains est indiquée en vert sur le graphique, les valeurs d'alerte sont indiquées en orange ($\pm 2\sigma$) et les valeurs limites en rouge ($\pm 3\sigma$). Si les valeurs des gains sont au-delà de cette limite, la procédure est dite « hors-contrôle » et dans ce cas elle doit être recommencée. Si cela se reproduit régulièrement, cela indique la présence d'un problème. Si la valeur mesurée se situe entre le seuil d'alerte et la valeur limite, l'amplificateur est placé sous surveillance et l'opérateur doit être vigilant sur l'évolution des valeurs à venir.

De même, chaque cage possède une réponse propre à un signal donné, il est donc nécessaire de contrôler leur efficacité régulièrement. Pour la quantifier, un faisceau d'ions le plus stable possible est envoyé sur toutes les cages en mode peak jumping. Les valeurs d'intensité obtenues (corrigées du gain d'intercalibration) sont rapportées à l'intensité mesurée sur la cage axiale (considérée comme la cage de référence) et ce rapport est défini comme l'efficacité relative des cages de Faraday. Des efficacités égales à 1 à 100 ppm près ont été mesurées sur les instruments du laboratoire. Au vu des incertitudes recherchées dans cette étude, cette source d'incertitudes peut être considérée comme négligeable. Néanmoins, cette valeur d'efficacité doit être contrôlée périodiquement pour mettre en évidence tout problème éventuel sur les cages de Faraday.

2.3.2.3. Contrôle du bruit de fond des cages de Faraday.

Les études menées dans cette thèse concernant la mesure de faibles signaux, les bruits de fond électroniques sont des paramètres majeurs à prendre en compte et une méthode permettant leurs mesures régulières a été mise au point. Elle permet de vérifier l'intégrité de chaque amplificateur par la mesure des valeurs d'offset et du bruit de fond. Les mesures sont réalisées sur 200 cycles de mesures avec des temps d'intégration de 5 s. Le bruit de fond sur l'ensemble des cages de Faraday dans cette étude était inférieur à 2×10^{-16} A. Similairement aux cartes de contrôles sur les gains des amplificateurs, des cartes de contrôle sur les bruits de fond électroniques ont été mises en place et des mesures de bruit de fond sont réalisées à tous les changements de barillet.

2.3.3. Optimisation des multiplicateurs d'électrons

Sur l'Isoprobe-T, deux types de multiplicateurs d'électrons sont implantés : l'électrode de Daly et les Channeltron. L'électrode de Daly fonctionne en mode comptage d'ions et sur ce type de détecteur, trois paramètres sont à optimiser. De plus, en amont de l'électrode se situe un filtre qui permet d'améliorer la sensibilité en abondance (cf. définition chapitre 1). Ce filtre est composé de trois lentilles sur lesquelles sont appliquées des tensions qui doivent être aussi optimisées.

Similairement, pour les quatre Channeltron présents sur l'Isoprobe-T, quatre paramètres sont à optimiser. La méthode d'optimisation d'un Channeltron à l'autre est similaire par conséquent la méthodologie appliquée pour l'optimisation sera présentée pour un seul multiplicateur à dynode continue et seuls les paramètres des Channeltron d'intérêts dans cette étude seront mis en évidence dans un tableau récapitulatif.

Sur tous les compteurs d'ions, une correction de temps mort est nécessaire (cf. §2.2.5.1. pour la définition). La détermination de ce temps mort est basée sur la mesure de rapports isotopiques et trois méthodes seront étudiées et comparées. Puis des tests de linéarité seront effectués afin de valider les réglages effectués. Enfin, similairement aux cages de Faraday, le bruit de fond et l'efficacité des détecteurs seront qualifiées.

2.3.3.1. Tensions appliquées sur l'électrode de Daly

Trois tensions sont appliquées sur l'ensemble de Daly. La première étant la tension appliquée aux bornes du photomultiplicateur entre la première et la dernière dynode (Photomultiplier Voltage). L'optimisation de ce paramètre permet d'obtenir une sensibilité optimale sur le photomultiplicateur. La seconde, appelée Discriminator Voltage, permet d'éliminer le bruit de fond en supprimant les ions qui ne sont pas assez accélérés ou qui sont déviés en raison de la surface pas parfaitement lisse de l'électrode de Daly. Enfin la troisième est la tension, fortement négative, appliquée sur l'électrode de Daly. Cette tension attire les ions sur l'électrode et par conséquent une modification de celle-ci entraîne un changement du point d'impact et aura une incidence sur la forme du pic.

L'ensemble de ces paramètres est ajusté en utilisant un signal de Re mesurable sur l'électrode de Daly et sur une cage de Faraday. Le premier paramètre optimisé est la tension aux bornes du photomultiplicateur, les deux autres paramètres étant alors fixés à des valeurs

par défaut (0,5 V pour le Discriminator Voltage et -20 kV pour la tension appliquée sur l'électrode de Daly). Le bruit de fond électronique et l'intensité du faisceau de rhénium sont mesurés en faisant varier la tension appliquée. La tension optimale est déterminée lorsque le meilleur rapport signal sur bruit est obtenu. Au dessus d'une certaine valeur de tension (ici 0,95 kV), le bruit de fond électronique devient important. Un bruit de fond élevé, ayant pour origine des photons parasites, peut conduire à une efficacité de détection supérieure à 100% et peut entraîner une détérioration du photomultiplicateur. La Figure 16 présente le réglage de la tension appliquée sur le photomultiplicateur et la valeur optimale a été fixée à 0,91 kV, ce qui est en accord avec les valeurs recommandées par le constructeur.

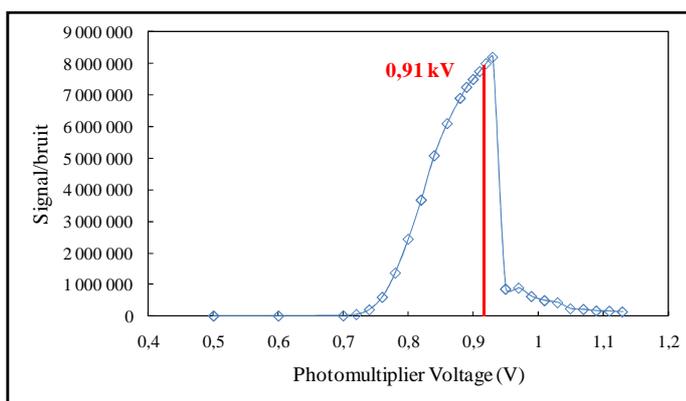


Figure 16 : Optimisation du photomultiplicateur

Le second paramètre, le Discriminator Voltage, est lui aussi déterminé sur la base de la mesure du rapport signal sur bruit. Les mesures sont réalisées en faisant varier la tension de façon décroissante. La Figure 17 présente le réglage du Discriminator Voltage. Il est fixé à 0,45 V, valeur proche du rapport maximal signal/bruit mais un peu en deçà afin d'éviter tout problème de stabilité. Il est à noter que les valeurs de bruit de fond augmentent si la tension diminue. En effet, le Discriminator Voltage agit comme un filtre qui supprime des éléments perturbateurs (parasites électroniques...) (cf. §3.2.). De plus, si le Discriminator Voltage est trop élevé, une partie ou l'intégralité du signal est filtré impliquant ainsi une perte non négligeable de signal.

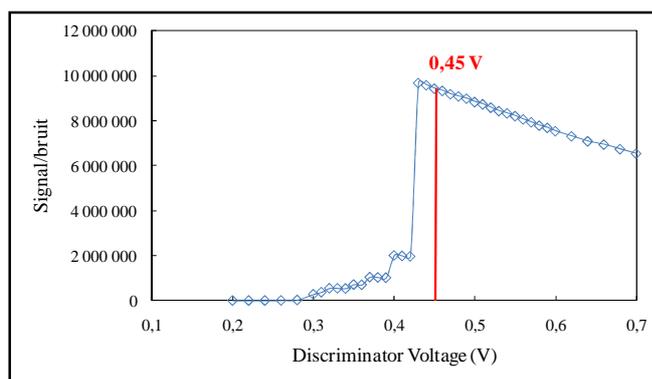


Figure 17 : Optimisation du discriminator voltage

Enfin, le dernier paramètre à régler sur l'électrode est le Daly Voltage. Il va agir à la fois sur la sensibilité mais aussi sur la forme du pic. Après avoir sélectionné un intervalle où l'intensité de signal est maximale, la forme du pic est observée et des tests automatiques de plat de pic sont réalisés. Ils consistent à mesurer l'intensité du pic en son centre noté PKC sur la Figure 18 ainsi que tous les 50 ppm de part et d'autre du centre du pic (Figure 18). La méthode mesure ensuite l'éventuelle inclinaison du pic. Le test de plat de pic ci-dessous est le graphique obtenu pour la valeur optimale sur l'électrode de Daly (-21 kV).

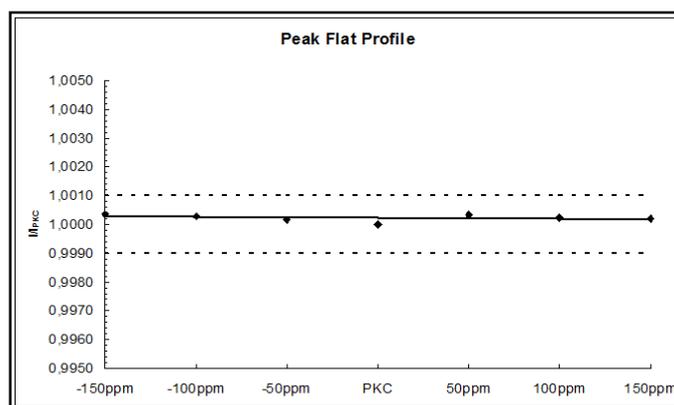


Figure 18 : Test automatique de plat de pic pour optimiser la tension appliquée sur l'électrode de Daly (Daly Voltage = -21 kV)

2.3.3.2. Tensions appliquées sur le Filtre WARP

La mesure d'un rapport isotopique d'un isotope faiblement abondant au voisinage d'un isotope très abondant est limitée par la sensibilité en abondance (cf. Chapitre 2) du spectromètre. Elle résulte du fait que les ions peuvent entrer en collision avec des molécules de gaz résiduelles réduisant ainsi leur énergie cinétique. Le filtre WARP (Wide Aperture Retardation Potential), qui permet d'éliminer ce bruit, est constitué de trois lentilles ayant chacune d'entre elles une fonction particulière. La lentille d'entrée (Entrance lens) permet de collimater le faisceau d'ions et de s'assurer que seuls les ions ayant la bonne trajectoire passent à travers la lentille de retard. Elle doit être réajustée à chaque fois que le potentiel appliqué sur la lentille de retard est modifié. La lentille de retard est la lentille principale de ce système. Elle permet de ralentir les ions et de laisser passer uniquement ceux qui ont la même énergie cinétique que la source, les autres étant rejetés. La lentille de sortie (exit lens) réaccélère les ions qui ont franchi le filtre réduisant ainsi la divergence des ions. La Figure 19 représente le fonctionnement de ces trois lentilles électrostatiques.

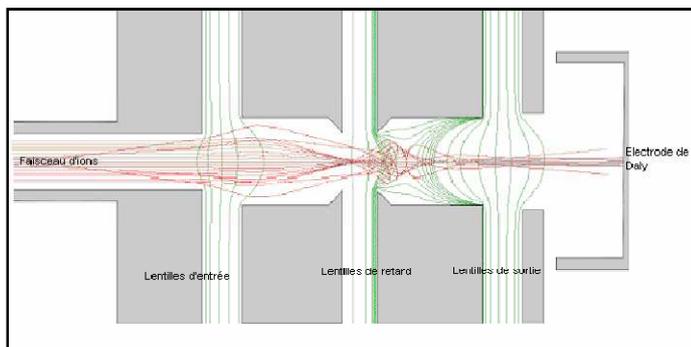


Figure 19 : Principe de fonctionnement du WARP. Le faisceau d'ions incident est représenté en rouge. Les lignes vertes représentent le champ électrostatique de chacune des trois lentilles constituant le filtre. La trajectoire des ions se trouvent ainsi corrigée sous l'influence de ces lentilles.

Pour optimiser ce filtre un faisceau d'ions est envoyé sur le Daly et le potentiel de la lentille de retard est modifié en premier. La Figure 20, qui présente l'optimisation de cette lentille, montre un maximum de transmission pour un potentiel compris entre -1,8 et 0,1 V. En fonction de l'application, le potentiel est réglé de façon à se situer sur le plateau (meilleure stabilité) ou sur le coude (meilleure sensibilité). Dans ce cas, le potentiel retenu est de -1,34 V. Après optimisation de la lentille de retard, la sensibilité en abondance est réduite d'un facteur 100 (passant d'environ 2 ppm à 20 ppb).

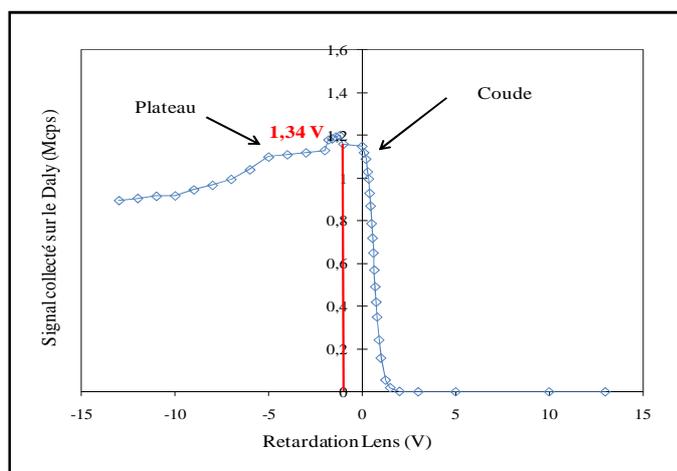


Figure 20 : Optimisation de la lentille de retard

L'optimisation de la lentille d'entrée est présentée sur la Figure 21 où son potentiel est représenté en fonction de la réponse observée sur le Daly. Un maximum de transmission est obtenu pour une tension d'entrée de 825 V.

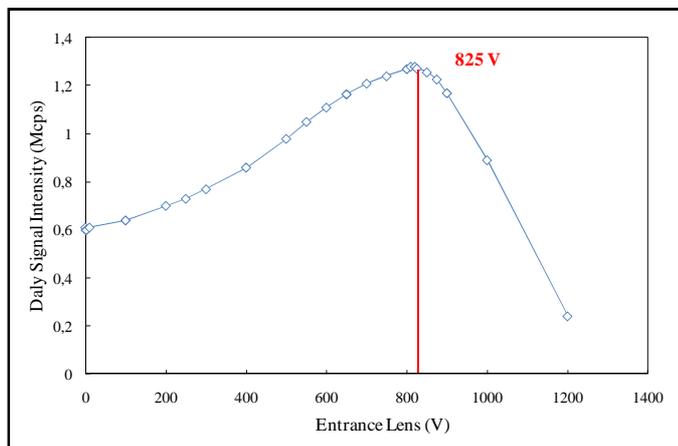


Figure 21 : Optimisation de la lentille d'entrée

De la même manière, la lentille de sortie est optimisée, ce paramètre a peu d'influence sur le signal et la tension retenue est de 854 V.

2.3.3.3. Tensions appliquées sur les Channeltron

Pour chaque Channeltron, trois tensions sont optimisées (Multiplier Voltage, Discriminator Voltage, Entrance Voltage) auxquelles s'ajoute une tension commune aux quatre Channeltron : CT Sup. En raison de la similarité de fonctionnement entre l'électrode de Daly et les Channeltron, des parallèles peuvent être faits entre les différents paramètres. Ainsi comme pour l'électrode de Daly, le Multiplier Voltage correspond à la tension appliquée aux bornes des Channeltrons, le Discriminator Voltage permet d'éliminer le bruit de fond mais ici il permet aussi de d'éliminer des répliques électroniques qui peuvent se produire entre les Channeltron. Quant à l'Entrance Voltage, il permet comme le Daly Voltage de corriger l'asymétrie du pic. Elle est due au fait que les Channeltron sont implantés dans le bloc multicollecteur avec un certain angle par rapport au détecteur axial. L'angle d'arrivée des ions variant en fonction de la masse, les ions vont impacter la dynode de conversion à différents points causant une asymétrie du pic, que l'Entrance Voltage permet de corriger. La tension commune à tous les Channeltron : CT Suppressor, permet de protéger les Channeltron contre des électrons égarés dans le système qui pourraient biaiser la mesure du signal mais aussi d'éviter que des électrons, issus de la multiplication, ne s'échappent des Channeltron.

La procédure d'optimisation des Channeltron est similaire à la procédure mise en œuvre pour l'optimisation de l'électrode de Daly. Néanmoins, après une longue période de non utilisation de ces détecteurs, ils doivent être nettoyés afin de désorber les impuretés de la surface des Channeltron. Pour ce faire un faible signal est envoyé sur les Channeltron pendant plusieurs heures avant leur optimisation.

L'optimisation du Multiplier Voltage est illustrée sur la Figure 22. Contrairement au Photomultiplier Voltage de l'électrode de Daly, la valeur du bruit de fond reste inchangée quelle que soit la valeur de la tension appliquée. Le réglage de ce paramètre est donc réalisé en enregistrant l'intensité mesurée en fonction de la tension appliquée aux bornes du Channeltron. Un plateau est observé sur un intervalle compris entre 2,6 kV et 2,9 kV. La valeur optimale a été fixée sur ce plateau à 2,7 kV juste après le point d'inflexion [156] pour éviter une détérioration rapide du détecteur.

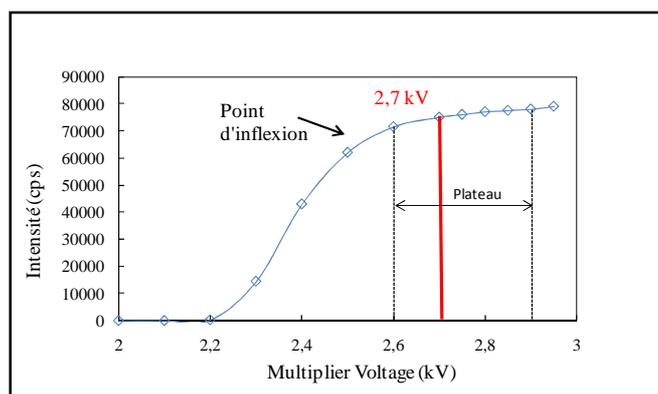


Figure 22 : Optimisation de la tension appliquée aux bornes du Channeltron

Le deuxième paramètre à optimiser est le Discriminator Voltage. Son optimisation est illustrée sur la Figure 23 et consiste à déterminer la valeur de la tension pour laquelle un rapport signal sur bruit maximum est observé. Il est important après son réglage de vérifier l'absence de répliques électroniques entre les détecteurs qui auraient pour origine un mauvais réglage du Discriminator Voltage.

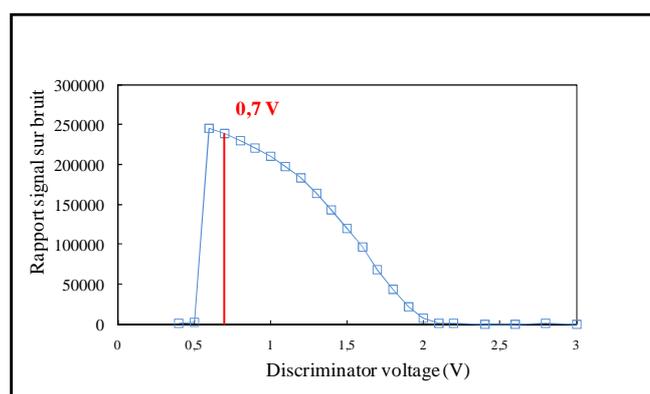


Figure 23 : Optimisation du Discriminator Voltage d'un Channeltron

Le troisième paramètre à optimiser, qui a une influence sur la sensibilité et sur la forme du pic, est l'Entrance Voltage. Les valeurs de ce paramètre peuvent varier en fonction de la position du détecteur (Tableau 7) en conséquence il est réajusté à chaque nouvelle configuration des Channeltron. Les paramètres de focalisation peuvent aussi influencer sur la

forme du pic, les expériences faites ont démontré que ces paramètres n'ont finalement que peu d'impact sur l'optimisation de cette tension.

Position dans le multicollecteur du détecteur L4 (pas de moteur)	Entrance Voltage optimisé (V)
1500	-17
2000	-19,6
2500	-21

Tableau 7 : L'Entrance Voltage varie en fonction de la position du détecteur

Enfin le dernier paramètre à optimiser est le CT Suppressor. Les tests ont montré que cette tension a peu d'influence sur le signal collecté. Néanmoins le constructeur recommande d'utiliser une valeur proche de la valeur minimale (-100 V), ce paramètre est donc fixé à -90 V.

2.3.3.4. Temps mort et linéarité

Le temps mort, défini dans le paragraphe 2.2.5.1., doit être déterminé avec précision sur tous les compteurs d'ions présents sur l'Isoprobe-T afin de garantir la justesse des mesures. Au cours des différentes études, trois différentes techniques toutes basées sur la mesure de rapports isotopiques ont été utilisées pour la détermination du temps mort. A la suite de la détermination des temps morts, des tests de linéarité sont réalisés sur les détecteurs étudiés pour valider l'ensemble des résultats obtenus.

La première méthode est proposée par le constructeur de l'instrument. Le temps mort est donné par une formule reposant sur la mesure de deux rapports isotopiques à deux intensités de faisceau d'ions différentes.

La deuxième méthode est une version adaptée à la spectrométrie de masse à thermo-ionisation de la méthode décrite précisément dans les références [136, 175]. Elle consiste à mesurer les rapports isotopiques à différents taux de comptage sur l'isotope placé sur le multiplicateur lorsque le temps mort est fixé à 0 ns et de corriger les intensités mesurées sur le multiplicateur étudié par différentes valeurs de temps mort en utilisant la formule (2.3). La droite, représentant le rapport isotopique corrigé du temps mort, en fonction de la valeur du temps mort est alors tracée pour chaque intensité. L'intersection de ces droites donne alors une valeur expérimentale du temps mort (Figure 24).

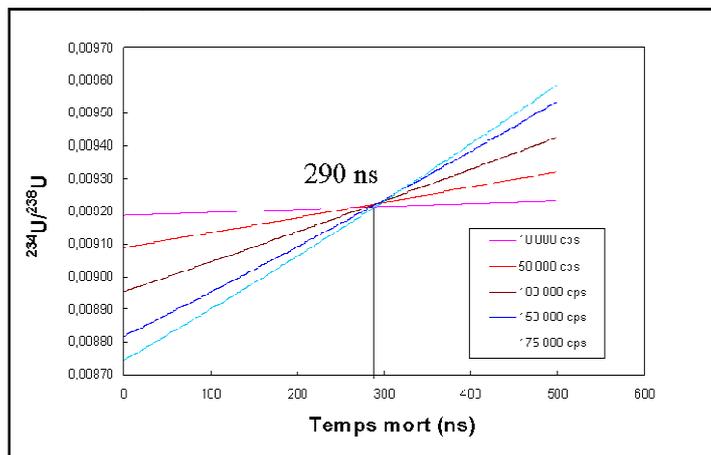


Figure 24 : Détermination du temps mort en utilisant la "méthode des droites" pour un Channeltron

La dernière méthode est une variante de la deuxième. Pour chaque valeur potentielle du temps mort l'écart-type entre les différents rapports isotopiques est déterminé. La courbe représentant l'écart-type en fonction des valeurs potentielles du temps mort présente alors un minimum pour la valeur du temps mort optimale (Figure 25).

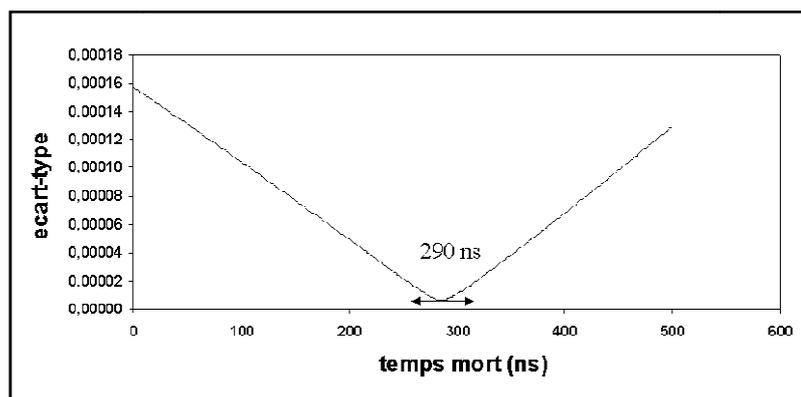


Figure 25 : Détermination du temps mort en utilisant la méthode des "Ecart-types"

Expérimentalement toutes ces méthodes peuvent être réalisées à partir d'un même jeu de données. Le standard isotopique utilisé ici est le NIST U500 (Annexe A) qui présente un rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ proche de 1. Ces deux isotopes sont mesurés sur deux cages de Faraday afin de corriger du fractionnement isotopique le rapport d'intérêt pour la détermination du temps mort (dans cette étude, le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$). L'isotope ^{234}U est placé sur le multiplicateur étudié (sur les figures représentées il s'agit du Channeltron L5). Pour des valeurs de signal variables (sur les Channeltron variant de 10 000 à 175 000 cps et sur l'électrode de Daly variant de 100 000 à 4 000 000 cps) des mesures de rapports isotopiques sont effectuées avec un temps mort réglé à 0 ns.

Le tableau ci-dessous (Tableau 8) récapitule les temps morts obtenus pour les trois multiplicateurs d'intérêts dans cette étude. Ces résultats montrent des temps morts élevés pour

les Channeltron mais ces valeurs ont déjà été observées sur ce type de détecteurs [136, 176]. Les résultats pour l'électrode de Daly correspondent eux aussi à ceux relevés dans la littérature [156, 177, 178].

	Electrode de Daly	Channeltron L4	Channeltron L5
Temps mort (ns)	15 ± 5	145 ± 50	290 ± 50

Tableau 8 : Temps morts des différents détecteurs avec les incertitudes associées. Ces incertitudes sont déterminées en calculant l'écart-type de la moyenne sur une série de mesures à k=2. (n=3 pour l'électrode de Daly, n= 7 pour L4 et n= 9 pour L5)

Quelle que soit la méthode utilisée les résultats sont cohérents entre eux aux incertitudes près. Cependant la méthode constructeur, en raison du faible nombre de mesures (2) qu'elle prend en compte semble la moins précise de toutes même si elle donne un ordre de grandeur du temps mort. La méthode dite « des droites » est plus incertaine que celle dite de l'écart-type car, dans certains cas, les droites ne se coupent pas en un seul et unique point. Cette dernière est donc considérée comme la méthode de référence pour la détermination des temps morts.

Les valeurs des incertitudes associées aux temps morts sont donc assez importantes (Tableau 8), dans la suite de ce propos, l'implication d'une telle variation sur ces valeurs sur la mesure de l'intensité sera étudiée.

La Figure 26 représente pour un Channeltron, l'écart entre l'intensité corrigée et celle mesurée pour différentes valeurs de temps morts. Ainsi, elle montre que pour les Channeltron une erreur de 50 ns sur la mesure du temps mort induit un biais de 0,5% pour un signal de 100 000 cps, c'est-à-dire que l'intensité est sous-estimée de 500 cps. Pareillement, pour l'électrode de Daly, une erreur dans le temps mort de 5 ns représenterait un biais de plus 0,05% pour un faisceau d'ions de 100 000 cps alors qu'à 4 000 000 cps ce biais pourrait atteindre de 2% pour une même erreur sur le temps mort. Ainsi, en fonction du courant d'ions mesuré sur ces différents détecteurs, ces incertitudes pourront être négligeable ou pas vis-à-vis des autres sources d'incertitudes et seront à considérer attentivement dans le cas de mesures absolues.

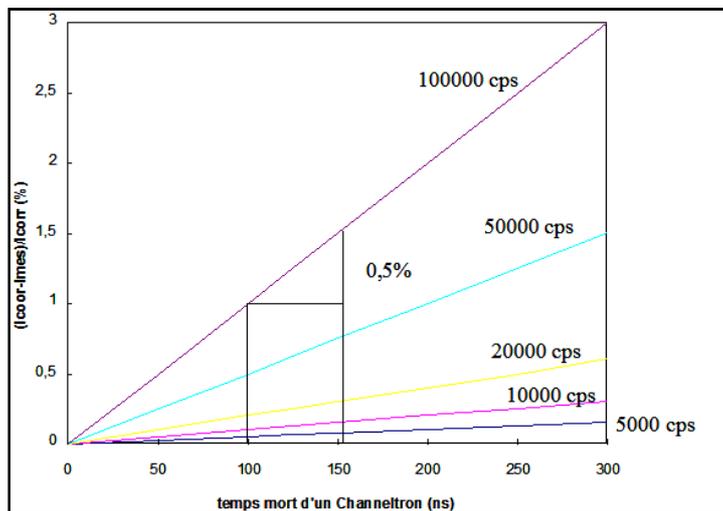


Figure 26 : Ecart entre la valeur corrigée et la valeur mesurée, exprimé en %, à différentes valeurs de temps mort et d'intensité dans le cas des Channeltron

De plus le temps mort d'un Channeltron peut varier en fonction du rapport m/z [136]. Des études ont été réalisées dans cette thèse en comparant les temps morts déterminés avec un standard d'uranium (238,0 u) et un échantillon de dysprosium (162,5 u) naturel mais aucune différence significative aux incertitudes près n'a été observée.

A la suite de la détermination du temps mort et son implantation dans le logiciel, la linéarité du détecteur doit être vérifiée afin de valider ces résultats. Pour cela des standards isotopiques (NBS SRM U500, U010) sont analysés pour différentes valeurs d'intensité sur le multiplicateur étudié. La figure ci-dessous (Figure 27) représente le rapport isotopique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (l'isotope ^{234}U est mesuré sur le Channeltron L5 et l'isotope ^{238}U sur une cage de Faraday) non corrigé du gain en fonction de l'intensité. Les mesures, aux incertitudes près, quelle que soit l'intensité, sont relativement, stables et ne sont ni surestimées ni sous estimées pour les intensités élevées (>100 000 cps) ce qui prouve que le temps pour ce détecteur est correctement optimisé. Afin de valider l'optimisation ce type d'expérience est renouvelé 3 ou 4 fois sur tous les multiplicateurs d'électrons. Les tests de linéarité ont montrés que les Channeltron sont linéaires jusqu'à 175 000 cps et l'électrode de Daly répond de façon linéaire jusqu'à 4 000 000 cps.

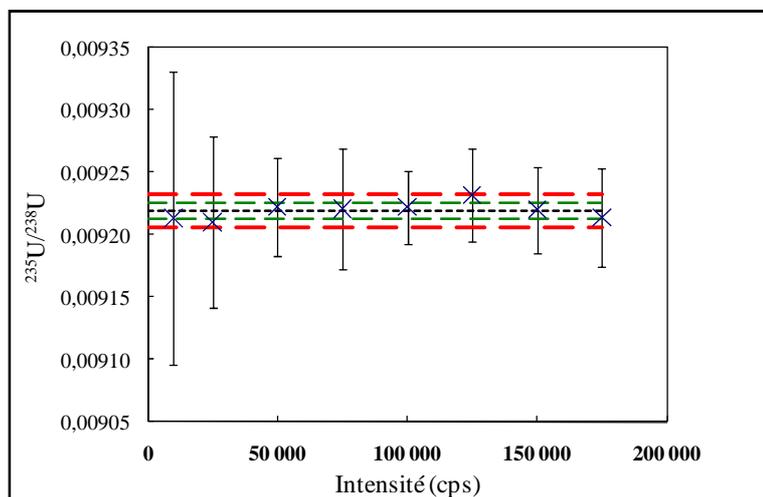


Figure 27 : Test de linéarité sur un Channeltron. Les valeurs du rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ne sont pas corrigées du gain. Les barres d'incertitudes sur les mesures sont données à 2σ , la ligne pointillée noire représente la moyenne des valeurs, les lignes pointillées vertes et rouges, représente les incertitudes sur la moyennes à, respectivement 1σ et 2σ .

Le tableau ci-dessous (Tableau 9) présente une synthèse de tous les paramètres déterminés dans cette partie. Les valeurs de multiplier voltage comme celles du discriminator voltage sont similaires sur les 2 Channeltron. En revanche, les tensions Entrance Voltage en raison de la position des détecteurs dans le bloc multicollecteur sont très différentes.

	Electrode de Daly	Channeltron L4	Channeltron L5	WARP
Photomultiplier voltage (kV)	0,91			
Discriminator Voltage (V)	0,45	1,2	0,8	
Multiplier Voltage (kV)		2,6	2,7	
Daly Voltage (kV)	-21			
Entrance Voltage (V)		-17	-33	
CT Suppressor (V)			-90	
Temps mort (ns)	15	145	290	
Linéarité	< 4 000 000cps	<175 000 cps	<175 000 cps	
Entrance Lens (V)				825
Retardation Lens (V)				-1,34
Exit lens (V)				854

Tableau 9 : Récapitulatif des paramètres des multiplicateurs d'électrons

2.3.2.5. Bruit de Fond et Efficacité de Détection

Des mesures de bruits de fond ont été réalisées et l'efficacité de détection relative à une cage de Faraday a ensuite été quantifiée. Les bruits de fond ont été mesurés, sur des séquences de 20 min, chaque cycle de mesure possédant des temps d'intégration de 5 secondes. Les Channeltron d'intérêts ont un bruit de fond respectivement inférieur à 0,2 cps et à 0,3 cps. L'Electrode de Daly possède, quant à elle, un bruit de fond électronique inférieur à 0,1 cps. Ces mesures de bruit de fond caractérisent nos détecteurs mais la connaissance de leur valeur est essentielle dans le cas de la mesure de faibles signaux

Le signal mesuré sur un Channeltron et sur une cage de Faraday a enfin permis de déterminer l'efficacité de détection pour deux éléments : l'uranium et l'euprium. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 95% pour l'euprium et de 70% sur l'uranium confirmant ainsi que l'efficacité décroît lorsque le rapport m/z augmente [89]. Pour l'électrode de Daly, la mesure de l'efficacité de détection a été réalisée en peak jumping (cage de Faraday axiale et électrode de Daly) uniquement sur l'uranium (pour un signal d'environ 2 500 000 cps), donnant une efficacité supérieure à 90%.

Ces mesures d'efficacité pour l'électrode de Daly comme pour les Channeltron sont en accord avec les recommandations du constructeur.

2.3.2.6. Gains d'intercalibration

Contrairement aux cages de Faraday, aucune procédure automatique n'existe pour calculer les gains d'intercalibration (liés à l'efficacité relative de ce type de détecteurs). En conséquence, ils sont déterminés en mesurant un faisceau d'ions très stable sur les différents détecteurs d'intérêt. Les valeurs de ces gains et les incertitudes associées seront discutées, dès lors que leur mesure sera nécessaire dans le Chapitre 4.

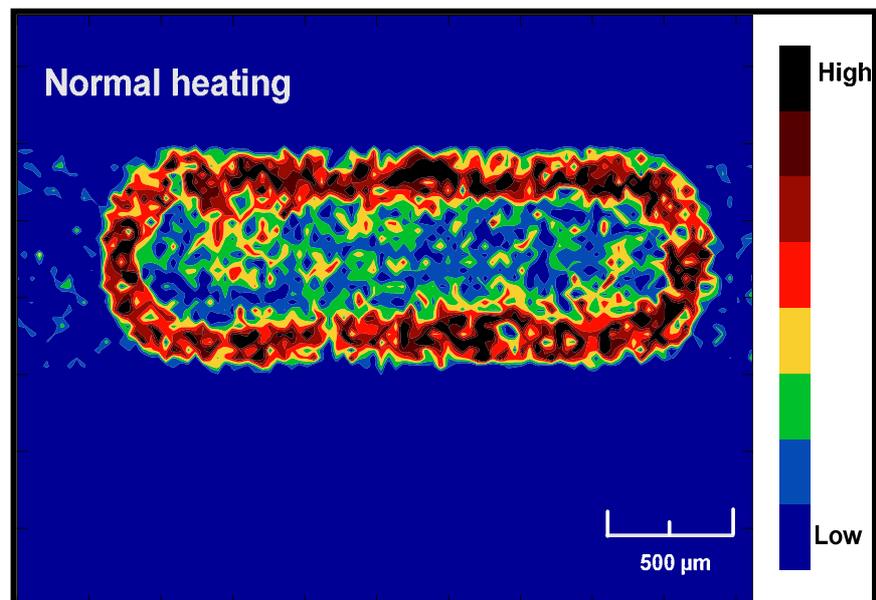
2.4. Conclusion

Ce chapitre divisé en deux grandes parties a permis de mieux appréhender le système de détection des spectromètres de masse dans le cas de l'analyse de faibles signaux. En effet le premier paragraphe bibliographique décrit les détecteurs existants pour la détection des faibles signaux et les nouvelles pistes envisagées à l'avenir pour détecter des quantités de plus en plus faibles.

Puis dans la seconde partie de ce chapitre, les méthodes d'optimisation et de maintenance des détecteurs, que ce soit les cages de Faraday, l'électrode de Daly, ou les Channeltron ont été décrites. Ces optimisations ont mis en évidence les limites de chaque détecteur en ce qui concerne la linéarité et la gamme dynamique mais aussi les potentialités pour la mesure des faibles signaux en spectrométrie de masse par thermo-ionisation. Ces réglages sont des étapes inévitables pour obtenir des résultats justes. Dans la suite de notre étude, ces détecteurs seront utilisés afin d'étudier les faibles signaux.

Chapitre 3 :

Etude des techniques de dépôts



Observation d'un dépôt au MEB-EDS

3.1. Introduction

Les techniques de dépôts sont des méthodes empiriques développées par chaque laboratoire en fonction de leur propre besoin (intensité maximale, durée optimale, contrôle du fractionnement de masse). Or cette étape de la spectrométrie de masse à thermo-ionisation est essentielle car la qualité du dépôt va avoir un fort impact sur la qualité de l'analyse, ce peut être dommageable dans le domaine du nucléaire où les échantillons sont rares, en quantité disponible généralement limitée et ont un coût économique important.

Ce chapitre est consacré donc à une meilleure compréhension des phénomènes physiques et chimiques lors du dépôt de l'élément sur le filament, le plus souvent en rhénium. Pour mieux comprendre et appréhender ces phénomènes, des techniques d'analyses de surface telles que le MEB EDS et la spectroscopie de photons X (XPS) ont été utilisées pour caractériser nos dépôts.

Un des objectifs de cette thèse étant de réduire les quantités analysables en spectrométrie de masse par thermo-ionisation pour la mesure isotopique des éléments et en particulier du néodyme (en raison de son intérêt pour les codes neutroniques, cf. chapitre suivant), il était indispensable au départ de cette étude de mieux caractériser physiquement et chimiquement les dépôts actuellement effectués pour cet élément au laboratoire. Les phénomènes physico-chimiques liés aux dépôts étant dépendant de la masse déposée, toute la gamme de masse utilisée au laboratoire sera étudiée dans cette partie. Des études ont déjà été menées, particulièrement dans le domaine du nucléaire, sur les techniques de dépôts dans le cas de l'uranium ou du plutonium [43-45] mais peu concernent le néodyme. De ce fait, chaque laboratoire a développé sa propre méthode empirique comme on peut le constater dans la littérature [36, 68, 69, 179-183]. Ce chapitre se consacre donc à une étude précise du dépôt de Nd réalisé au laboratoire et propose à la suite de ces observations une nouvelle méthode de dépôt optimale. Celle-ci sera ensuite testée sur des mesures isotopiques afin de mettre en évidence son intérêt pour la mesure de faibles quantités.

3.2. Technique de dépôts utilisée au laboratoire

Dans le cadre des mesures isotopiques du néodyme, la méthode utilisée depuis des années au laboratoire a été étudiée par des techniques d'analyses de surface. Le protocole consiste à déposer, à l'aide d'une microsiringue ou d'une micropipette, 1 μL d'une solution nitrique (0,5 M) de l'élément à la concentration souhaitée sur un filament de Re (zone refined)

dégazé ou non. La goutte est ainsi séchée par effet Joule en faisant circuler dans le filament un courant variant de 0,8 A à 1 A puis le courant est alors augmenté à 2 A pendant quelques secondes (5 s) afin d'éliminer l'acide résiduel. Pour mieux cerner la morphologie de ce type de dépôt et la répartition du néodyme, le filament a été observé par Microscopie Electronique à Balayage. Les premières observations réalisées pour un dépôt de 50 ng sur un filament non dégazé sont présentées sur la Figure 28. Trois zones sont clairement définies une zone claire vierge, une zone plus foncée où le dépôt a été effectué, et une zone intermédiaire nettement plus foncée aux limites du dépôt.

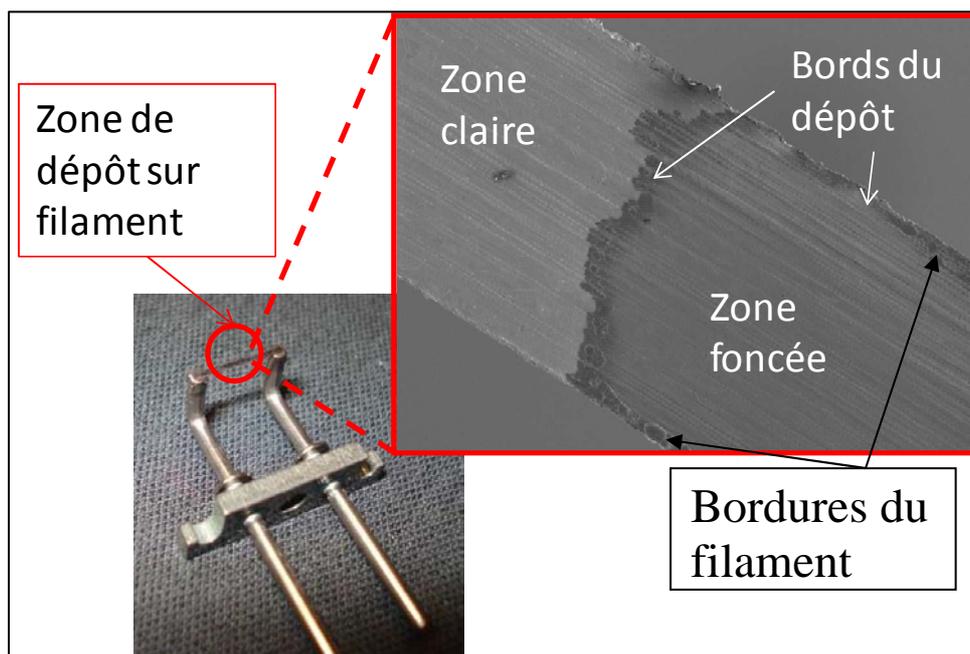


Figure 28: Première observation au microscope électronique à balayage d'un dépôt de 50 ng de néodyme réalisé par la méthode classique du laboratoire

Une première analyse dans la zone vierge du dépôt met en évidence uniquement les raies caractéristiques du rhénium, une seconde analyse dans la zone sombre montre les raies caractéristiques du rhénium mais aussi une absence de néodyme, ce qui signifie soit que l'élément n'est pas présent dans la zone analysée soit que la quantité de néodyme est en deçà de la limite de détection de la technique (Figure 29).

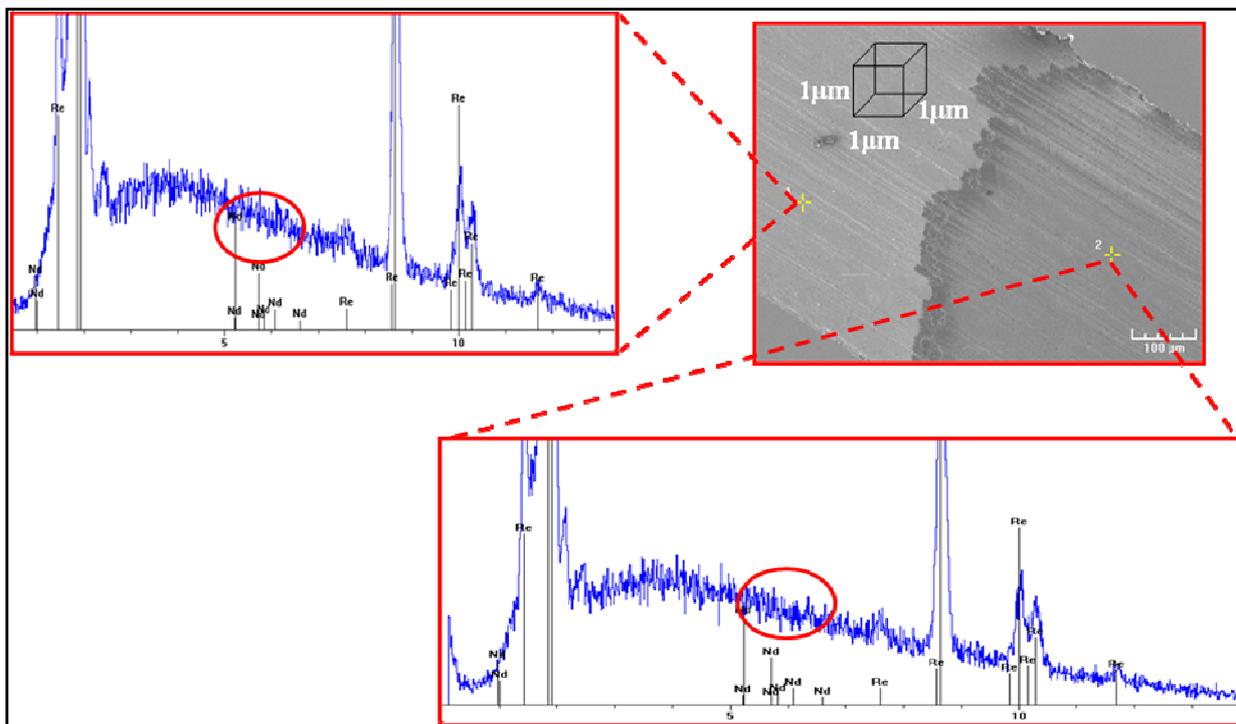


Figure 29 : Analyse ponctuelle EDS sur deux zones du filament. Elles mettent en évidence l'absence de néodyme dans ces zones

Une troisième analyse est réalisée sur le front du dépôt (Figure 30), sur la zone la plus foncée de la Figure 28. En bordure du dépôt des particules sont clairement observées et les analyses EDS ont confirmé qu'il s'agissait bien de particules contenant du néodyme. Ce néodyme se retrouve aussi sur les bordures du filament. Ces observations révèlent que le néodyme forme des grains et structures qui se répartissent spécifiquement à la périphérie de la zone de dépôt, clairement observables sur la Figure 30.

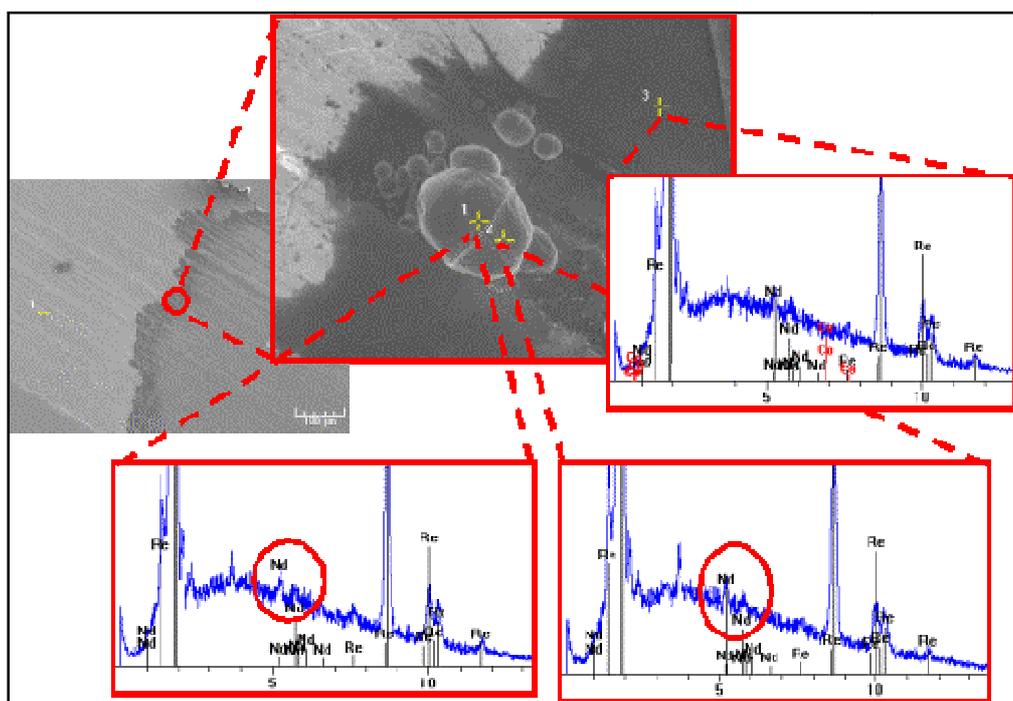


Figure 30 : Observation au MEB et analyse EDS des particules de néodyme qui se trouvent à la périphérie du dépôt

Afin d'étayer cette hypothèse, une cartographie du dépôt est réalisée cette fois-ci en utilisant un dépôt de 2 μg et sur un temps d'acquisition de 3 h. Un dépôt en forme d'anneau est clairement observé (Figure 31).

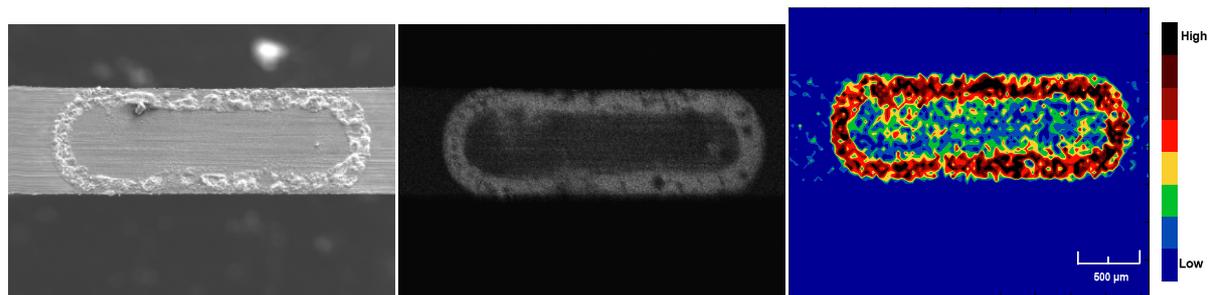


Figure 31 : Photographie, cartographie, et cartographie retraitée du dépôt de néodyme (technique de dépôt classique utilisée au laboratoire). Sur la cartographie retraitée, les zones noires et marron représentent les plus fortes concentrations en néodyme, les bleues les zones où le néodyme est absent ou très peu présent.

Ce dépôt non homogène et réparti sur la périphérie de la zone de mouillage de la goutte pourrait se révéler limitant dans le cas de l'analyse de faibles quantités. L'échantillon ainsi réparti, peut en effet voir sa vapeur diffuser dans un espace beaucoup plus grand que celui envisagé dans le cas d'un dépôt plus homogène (diffusion unidirectionnelle), y compris dans la direction opposée à celle du filament d'ionisation de sorte que les rendements d'ionisation dans le cas de faibles quantités pourraient être diminués et peu reproductibles en raison des effets de bord (Figure 32).

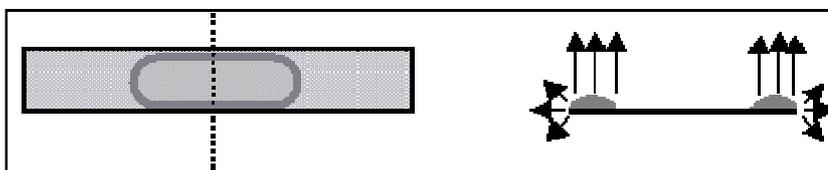


Figure 32 : Le dépôt en couronne diffuse dans un espace moins restreint que si le dépôt était centré au milieu du filament (unidirectionnel)

A 2 ng, la cartographie ne permet pas d'observer le dépôt en couronne en raison des quantités de matière mises en jeu et de la sensibilité insuffisante du MEB. Afin de vérifier ce phénomène, le dépôt a été quadrillé par une série d'analyses EDS ponctuelles avec un temps d'acquisition relativement long (5 minutes par point). Ces analyses ont confirmé que le néodyme se dépose en couronne mais en raison des faibles quantités mises en jeu, cette couronne n'est plus continue comme le montre la Figure 31 mais est composée d'une série de particules discrètes.

Ainsi, lorsque le dépôt est effectué sur un filament chauffé et sans étalement, le néodyme se dépose suivant le modèle bien connu en physique de la tâche de café. Il correspond à la description du dépôt caractéristique obtenu suite à l'évaporation d'un liquide chargé de particules. Le modèle tire son nom de cette observation familière de l'auréole aux

contours foncés laissée par une tache de café sèche. Le mécanisme de formation de cette couronne, dont les modèles traditionnels de transport de soluté (Flux de Marangoni, convection, diffusion, effets électrostatiques...) ne rendaient pas compte jusqu'alors, a été décrit par l'équipe de Deegan et al. en 1997 [184]. Ce modèle implique l'établissement d'un flux capillaire qui contrecarre les effets de l'évaporation. En effet le phénomène d'évaporation est contrôlé par la pression de vapeur saturante : les molécules de liquide s'échangent rapidement entre la goutte et l'air de sorte que l'air au contact de la goutte soit rapidement saturé en vapeur qui est diffusé par la suite vers l'air moins saturé. A la surface de la goutte, la vapeur atteint très rapidement un profil de concentration quasi-stationnaire obéissant de ce fait à l'équation de diffusion de Laplace [184, 185] :

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad (3.1)$$

Dans cette équation, φ représente la concentration de liquide dans l'air. En prenant comme conditions limites : φ_∞ la concentration ambiante de liquide dans l'air à l'infini et φ_{sat} la concentration saturée de liquide à la surface de la goutte, le flux d'évaporation $j(r)$ est donné par la relation suivante [184, 185]:

$$j(r) = -D\nabla\varphi \quad (3.2)$$

La résolution mathématique de ce système permet de démontrer que le flux d'évaporation ou gradient d'évaporation est bien plus important sur les bords de la goutte. Cela peut s'expliquer de façon plus instinctive : au centre de la surface de la goutte, le liquide a moins d'espace libre pour diffuser que sur les côtés où la courbe est plus prononcée. Le liquide peut donc diffuser plus facilement à la périphérie de la goutte. Or ce flux plus important devrait impliquer une contraction de la goutte lors de l'évaporation, qui n'est pas observée expérimentalement. En effet, Deegan et al. [184] notent que la surface occupée par la goutte reste constante tout au long de l'évaporation. Il en déduit qu'un flux empêche la contraction de la goutte, ce flux entraînant avec lui les particules vers le bord de la goutte et impliquant le phénomène de la tâche de café. Ce modèle comporte plusieurs limitations la première d'entre elles est que le support doit être hydrophile, ce qui est le cas du rhénium. En effet dans le cas d'un support hydrophobe, l'interaction solvant-support sera défavorable et en conséquence le diamètre de la goutte ne restera pas constant tout au long de l'évaporation et il n'y aura aucun flux compensatoire. De ce fait, si le dépôt était effectué sur une surface hydrophobe, le néodyme serait centré sur le filament. Malheureusement, remplacer les filaments métalliques n'est pas une solution envisageable. La seconde limitation au modèle de la « tâche de café » provient du solvant, lui-même. Ce type de dépôt est le résultat en effet de l'établissement du flux capillaire montré par Deegan mais aussi de la suppression d'un autre type de flux appelé flux de Marangoni [186]. Ce flux se produit dans certains solvants organiques tels que l'octane. Si ce flux de Marangoni est prépondérant, il va entraîner une

recirculation et le dépôt va se situer au centre du filament. Cette limitation au modèle apporte néanmoins une solution à l'homogénéisation du dépôt de néodyme. Il suffirait de dissoudre le néodyme dans un solvant possédant ce type de propriété. Cette solution semble intéressante mais n'a pas encore été explorée dans les études qui suivent puisqu'elle conduirait à l'utilisation de composés organiques qui pourraient inhiber l'ionisation.

3.3. Développement de nouvelles méthodes de dépôts

Afin de pallier le manque d'homogénéité du dépôt, de nouvelles méthodes ont été testées. Quelques unes d'entre elles sont présentées brièvement ci-dessous.

3.3.1. Dépôt par chauffage infrarouge

Le but de cette méthode est de contrebalancer le gradient d'évaporation explicité au paragraphe 3.2 en chauffant préférentiellement le centre de la goutte. Le chauffage s'effectue dans ce cas par le haut. Une lampe à infra rouge a été placée au-dessus de la goutte à 5 cm de l'arrondi. La distance minimale se situe au centre de la goutte là où le gradient d'évaporation est le moins important. Ce type de chauffage permet pourtant d'obtenir une forme de dépôt (en couronne) très proche de celle observée dans le paragraphe précédent. Ceci peut s'expliquer par le fait que le rayonnement va chauffer préférentiellement le rhénium et l'évaporation de l'acide va s'effectuer comme précédemment, sur les bords de la goutte entraînant, de ce fait, un dépôt en couronne (Figure 33).

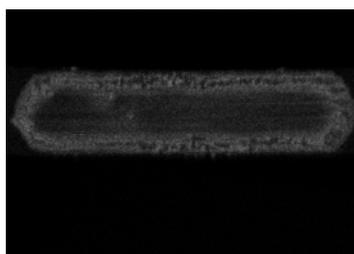


Figure 33 : Forme du dépôt par un chauffage infrarouge

3.3.2. Dépôt par chauffage « ponctuel »

Afin de maximiser le chauffage par le haut et de limiter l'échauffement du rhénium, la source de chaleur a été rendue la plus ponctuelle et locale possible. Un filament de rhénium a ainsi été plié en forme de V afin d'obtenir l'effet escompté. Ce filament dans lequel un courant de 0,8 – 1 A circule est positionné 1 mm à l'aplomb de la goutte (Figure 34).

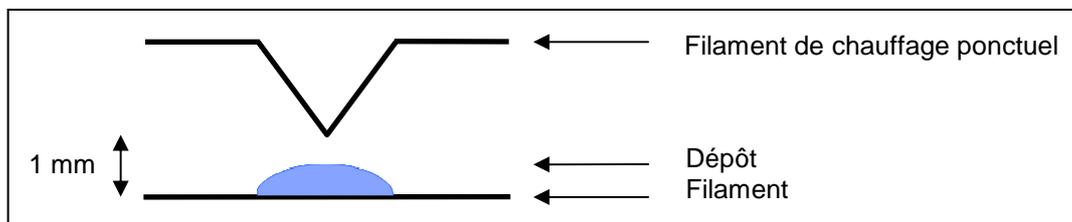


Figure 34 : Schéma du montage par chauffage ponctuel

Le dépôt réalisé par cette technique montre que le phénomène de couronne persiste toujours (Figure 35) mais que celle-ci est beaucoup plus large. La disposition du néodyme en couronne montre la persistance du flux capillaire lors de ce type de chauffage. Qualitativement en revanche, la largeur plus conséquente de l'anneau laisse penser que le flux capillaire est moins prononcé. Le dépôt est ainsi mieux réparti sur le pourtour de la zone de séchage grâce à un flux d'évaporation dont le gradient est atténué par un chauffage préférentiel au centre de la goutte.

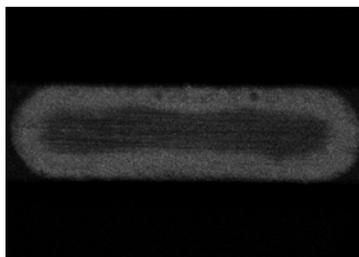


Figure 35 : Forme du dépôt par chauffage ponctuel

3.3.3. Dépôt par la technique de lyophilisation

Afin d'obtenir un dépôt de néodyme qui soit plus homogène, la lyophilisation a été expérimentée. Cette technique, utilisée afin de préparer notamment des sources radioactives homogènes [187, 188], consiste à surgeler l'échantillon afin de solidifier la goutte qui va être alors sublimé en faisant le vide dans le lyophilisateur. De cette manière, le néodyme devrait se déposer de façon homogène sur la surface occupée par la goutte. Or les premiers essais ont montré que le dépôt se trouve en pratique réparti sur la surface de la goutte en agrégats de tailles variables. La formation des agrégats a été indubitablement imputée à la remontée en pression. En effet à la fin de la lyophilisation, la remontée à pression atmosphérique provoque la condensation de la vapeur d'eau entrant dans l'enceinte sur le filament encore froid perturbant de ce fait la forme du dépôt en le remettant partiellement en solution et entraînant ainsi la formation d'agrégats. Néanmoins, cette méthode après une optimisation pourrait s'avérer efficace pour homogénéiser le dépôt. Une méthode plus simple a cependant été imaginée. La simplicité de la méthode de dépôt est un critère important dans le domaine de

l'analyse isotopique des matériaux nucléaires où toutes les techniques doivent être ensuite transposées en boîte à gants.

3.4. Méthode développée pour l'obtention d'un dépôt homogène

Le chauffage ayant une forte influence sur la forme du dépôt, des tests ont été réalisés en supprimant le chauffage. 2 μg de néodyme ont donc été déposés sur le filament de rhénium et l'évaporation de la goutte est réalisée à l'air ambiant pendant environ 30 minutes. Le dépôt a ensuite fait l'objet d'une cartographie EDS présentée à la Figure 36. Comme cela est observable, le néodyme est réparti sur l'ensemble de la surface de mouillage de la goutte.



Figure 36 : Photographie, cartographie et cartographie retraitée du dépôt en supprimant le chauffage. Sur la cartographie retraitée, les zones noires et marron représentent les plus fortes concentrations en néodyme, les bleues les zones où le néodyme est absent ou très peu présent.

La cartographie montre donc que par cette technique, le dépôt de néodyme est plus homogène. Ainsi bien que respectant toutes les conditions nécessaires à la formation de la couronne, il semblerait que l'évaporation soit suffisamment lente, pour permettre une réorganisation des particules dans la goutte par diffusion. Un autre avantage de cette nouvelle technique est qu'elle n'entraîne pas d'étalement de la goutte même pour des filaments dégazés. Pour des plus faibles quantités (2 ng), cette forme homogène n'a pas pu être confirmée en raison de la faible sensibilité du MEB. Des expériences d'autoradiographie sont en cours de préparation afin d'essayer de confirmer ou d'infirmer cette forme. On peut cependant émettre une hypothèse quant à la forme géométrique du dépôt. En effet dans le paragraphe 3.2., pour des quantités de 2 ng, la couronne était constituée de particules se déposant de manière ponctuelle sur la périphérie de la goutte, il est probable qu'à 2 ng pour un dépôt réalisé en supprimant le chauffage, les particules se déposent ponctuellement sur la surface occupée par la goutte de manière aléatoire.

3.5. Caractérisation du dépôt de néodyme en XPS

Des analyses de surface par la technique XPS ont été réalisées afin de caractériser la forme chimique du dépôt de néodyme. Pour cela, des dépôts de différentes quantités de matière ont été effectués (2 ng, 50 ng, et 1 μg) pour les deux types d'évaporation (à
Développements analytiques en spectrométrie de masse à thermo-ionisation pour l'analyse isotopique de faibles quantités. 102

température ambiante ou avec chauffage du filament). Des analyses ponctuelles (zone d'analyse de 400 μm de diamètre) ont été faites sur toute la longueur du filament pour les dépôts de 1 μg et 50 ng pour déterminer la composition chimique des dépôts (tous les 0,7 mm à partir de 1,6 mm du bord pour les dépôts à 50 ng et à partir de 1,3 mm du bord sur les dépôts à 1 μg). Un seul point d'analyse au centre du dépôt a été réalisé pour les deux dépôts à 2 ng. Tous les filaments ont été préalablement dégazés au cours de cette étude afin de diminuer le nombre d'impuretés de surface qui pourraient gêner les analyses.

Un filament de rhénium dégazé de référence (sans dépôt) a également été analysé. Ce dernier (Figure 37) montre deux doublets :

- i) un doublet majoritaire caractéristique des niveaux $\text{Re}4f_{7/2}$ et $\text{Re}4f_{5/2}$ séparés par un écart de 2,5 eV et se situant aux énergies de liaison respectives de 40,6 eV et 43,1 eV. Ces valeurs correspondent à celles trouvées dans la littérature pour le rhénium métallique [43, 189, 190].
- ii) le second doublet se trouve aux énergies de liaison de 41,8 et 44,3 eV. Ce déplacement correspond à un état oxydé du rhénium. Au vu des valeurs des énergies de liaison, il s'agirait de la forme ReO_2 [189]. Cette contribution est minoritaire, probablement due à la formation d'une couche d'oxyde au contact avec l'atmosphère en surface du filament.

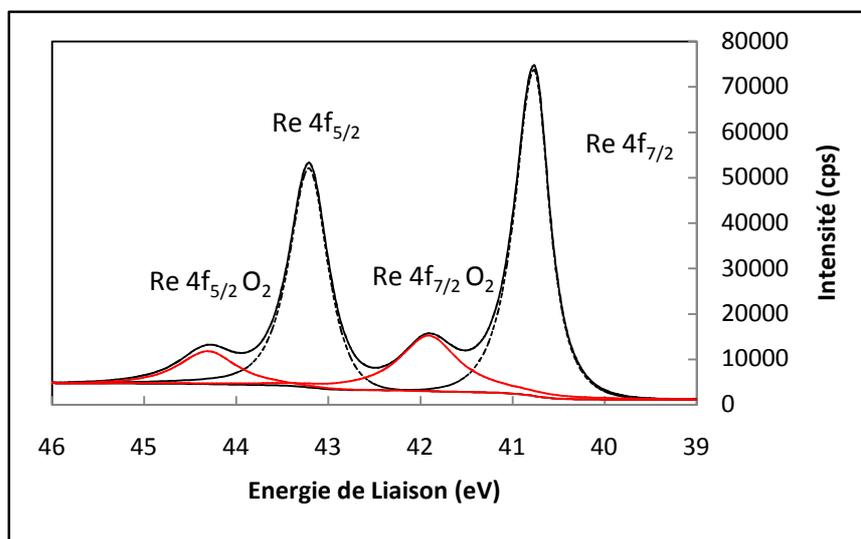


Figure 37 : Spectre XPS d'un filament de rhénium dégazé vierge. Les lignes en pointillées et en rouge représentent les recompositions des pics.

L'énergie de liaison de l' $\text{O}1s$ est à 530 eV, elle n'apporte aucune information supplémentaire quant à la nature de l'oxyde. Ce même type de spectre est observé pour tous les points situés en dehors de la zone du dépôt pour les analyses avec du néodyme.

Sur tous les spectres caractéristiques du rhénium, ces deux doublets ont été observés. Les analyses effectuées au niveau du dépôt (Figure 38) ont montré l'apparition d'un troisième doublet aux énergies de liaisons 46,5 et 48,9 eV correspondant ainsi aux orbitales $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ du Re avec un déplacement chimique très important correspondant à la forme la plus oxydée du Re et étant attribuée au composé Re_2O_7 [43, 189, 190]. Sur les analyses les plus au centre du dépôt, un autre pic à l'énergie de liaison 44,6 eV est distingué. Celui-ci peut être associé à un second pic situé à un écart de 2,5 eV et confondu avec un des pics de l'espèce Re_2O_7 (Figure 38). Ces deux pics correspondent à un oxyde intermédiaire probablement Re_2O_3 .

Ainsi, quel que soit le type de dépôt réalisé et la quantité déposée, le Re peut se trouver sous quatre formes chimiques : Re métal, ReO_2 , ReO_3 , Re_2O_7 en fonction de la localisation de l'analyse. En revanche, sur des quantités de 1 μg (dépôt 1 μg normal) très localement le métal et le double oxyde ne sont pas observés, en raison d'une couche trop épaisse de néodyme et d'oxyde de rhénium VII. Il est à noter qu'un pic apparaît à l'énergie de liaison 39 eV sur certains des spectres au centre du dépôt, il est attribué à l'orbitale Nd5s (Figure 38).

La conséquence directe du dépôt de la goutte sur le filament de rhénium est donc l'apparition de couches d'oxydes de rhénium. Ce phénomène est beaucoup plus important pour l'évaporation par chauffage.

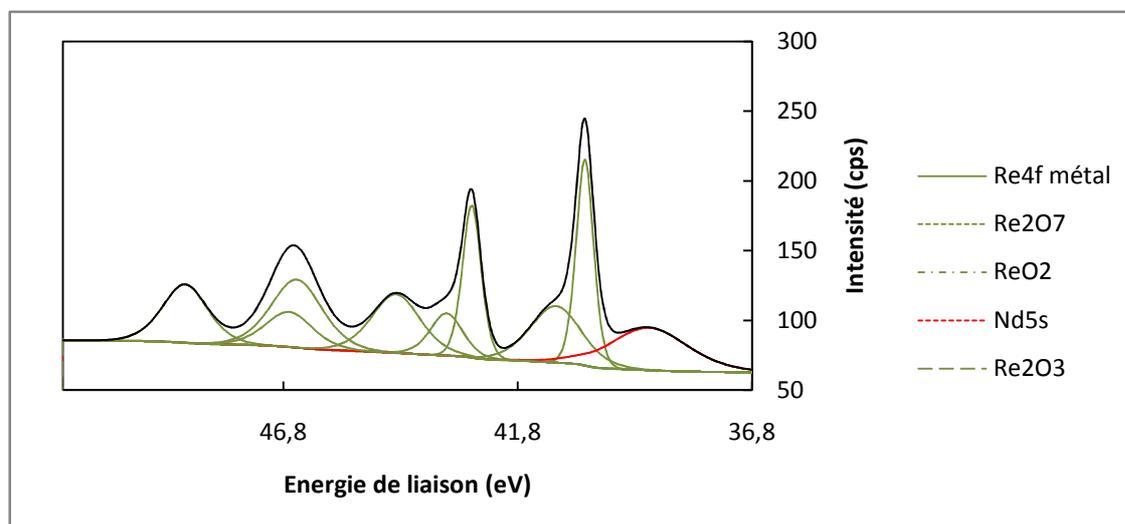


Figure 38 : Spectre XPS du rhénium au centre du dépôt. Les lignes vertes et rouges correspondent au recomposition des pics.

Les spectres du néodyme pour des quantités déposées de 50 ng et 1 μg sont semblables quelle que soit la technique de dépôt (Figure 39). Des spectres complexes sont observés pour les orbitales $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ pour des énergies de liaisons respectives de 982,8 eV et 1005,5 eV (sur la Figure 39, seul le pic $\text{Nd}3d_{5/2}$ est représenté). Les pics satellites qui précèdent les pics

principaux sont dus à deux états finaux des orbitales 3d. Ces hautes valeurs en énergies de liaisons correspondent à un état oxydé ou hydroxydé du néodyme [91, 191, 192].

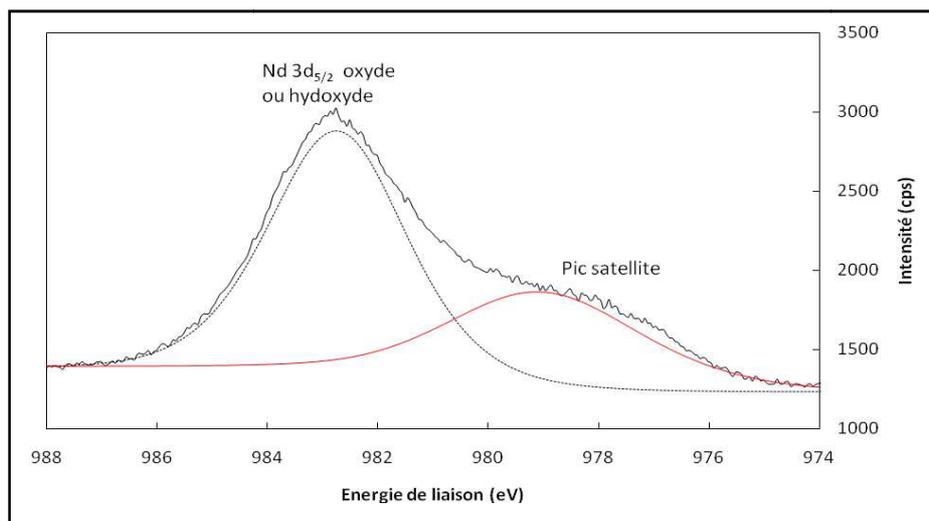


Figure 39 : Spectre de l'orbitale $3d_{5/2}$ du Néodyme. La ligne noire continue représente l'enveloppe. La ligne en rouge et celle en pointillée les recompositions des pics.

Le spectre de l'orbitale 1s de l'oxygène (Figure 40) va permettre l'identification de ce composé. En effet, sur le spectre d'une zone où le néodyme est absent, un seul pic est observé à l'énergie de liaison 530 eV. Ce pic est caractéristique de l'orbitale 1s de l'oxygène sous forme O^{2-} correspondant aux oxydes de rhénium. Lorsque la zone où est effectuée le dépôt est analysé, un deuxième pic voire un troisième pic sont observés, l'un à l'énergie 532 eV et l'autre à l'énergie 534 eV correspondant respectivement au déplacement chimique des formes OH^- et H_2O . De ce fait, il semblerait que le néodyme soit sous forme $Nd(OH)_3$. La forme nitrate est peu probable car la quantité d'azote détectée est très faible par rapport à la quantité de néodyme.

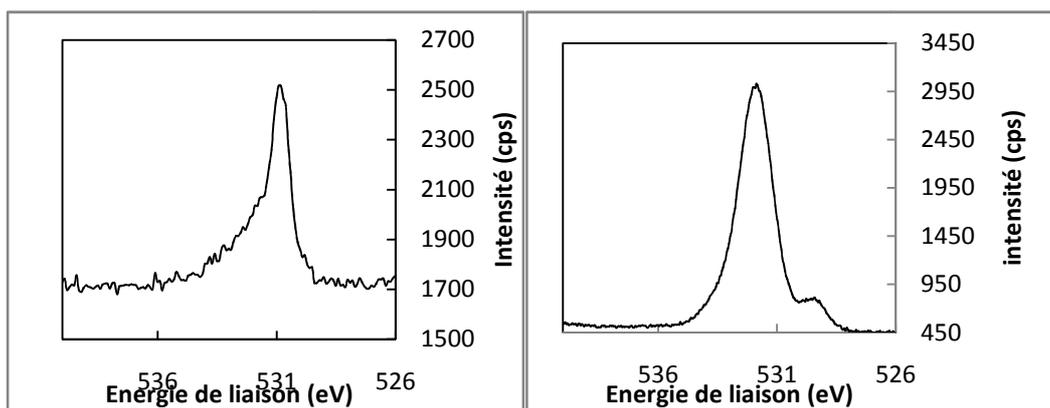


Figure 40 : A gauche, Spectre XPS de l'oxygène en dehors du dépôt, à droite celui sur le dépôt.

Pour des quantités de 2 ng déposés sur le filament et quel que soit le type de dépôt réalisé, le spectre des niveaux de cœur 3d ($3/2$ et $5/2$) du néodyme change significativement : on retrouve ainsi l'allure de l'hydroxyde de néodyme et de son pic satellite comme précédemment mais auxquels vient s'ajouter un ou deux autres pics (Figure 41). L'origine de

ces pics, n'a pas été identifiée à ce jour et cette identification nécessiterait des expériences supplémentaires. Néanmoins trois hypothèses ont été émises :

- en raison du peu de néodyme présent, les électrons Auger de l'oxygène se trouvant sur les mêmes énergies de liaisons engendrent cette forme spécifique du spectre.
- le néodyme dans ces faibles proportions existe sous la forme métallique (énergie de liaison donnée à 980,9 eV d'après [91] et le dernier pic correspondrait (à 978,5 eV) dans ce cas aux électrons Auger de l'oxygène.
- il est possible qu'il se crée une interaction métal-métal entre le rhénium et le néodyme expliquant ainsi ce spectre. Dans ce cas cette interaction devrait se retrouver sur les spectres de rhénium mais comme on est en présence de très petites quantités de Nd vis-à-vis des oxydes de rhénium, ces interactions ne seraient pas visibles sur le spectre du rhénium.

Afin de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses de nouvelles expériences doivent être réalisées. Une d'entre elles consisteraient à oxyder une plaque de rhénium et à observer les électrons Auger de l'oxygène pour connaître la forme des pics imputable à ces électrons.

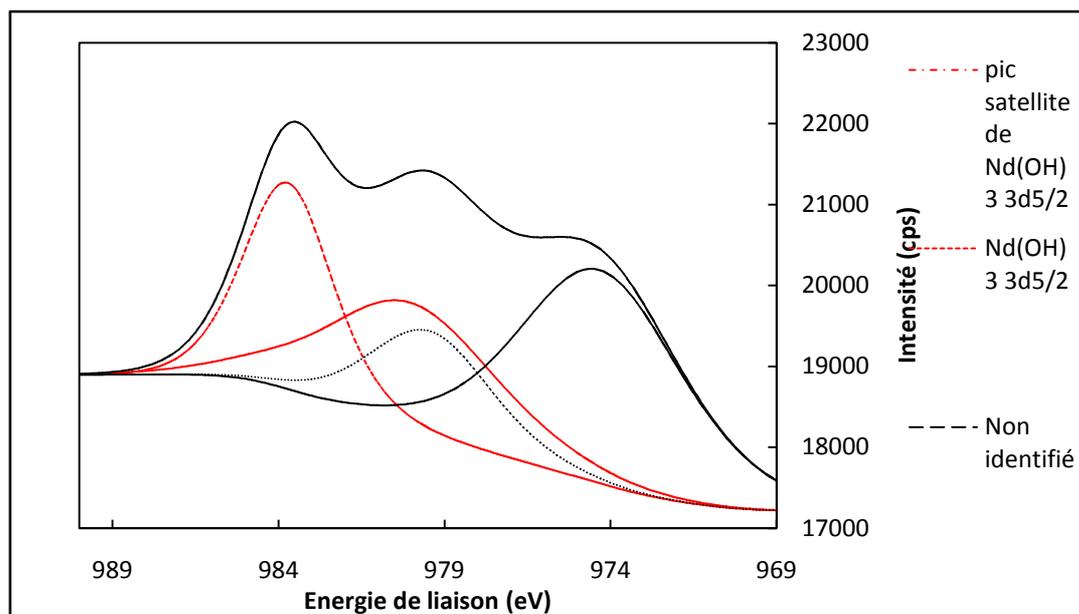


Figure 41 : Spectre XPS du niveau de cœur $3d_{5/2}$ du néodyme pour des quantités déposées de 2 ng

De façon qualitative, le rhénium métallique ou ses oxydes sont pratiquement toujours observés pour toutes les zones d'analyse, ce qui signifie, que le dépôt de néodyme forme une couche inférieure à 10 nm (profondeur d'analyse) pour les dépôts évaporés à l'air ambiant, qui sont supposés être homogènes. A 1 μg , l'intensité des pics caractéristiques du Re métal est très faible ou parfois ces pics sont absents montrant ainsi que les couches Nd + Re_xO_y dépassent les 10 nm. Par ailleurs, si le dépôt évaporé en chauffant le filament était en forme de couronne, il engendrerait un taux de recouvrement du rhénium par le néodyme plus faible et aurait une influence directe sur le rapport Nd/Re. Or, ce rapport Nd/Re, quel que soit le

type de dépôt (évaporation ambiante ou par chauffage) pour une quantité donnée, est identique et ne permet donc pas de conclure, quant à la présence de la couronne. Il semblerait donc plus probable qu'une grande partie du néodyme se dépose en couronne mais qu'une autre se dépose aussi à l'intérieur et que celle-ci ne soit pas visible au MEB-EDS en raison de sa faible sensibilité.

Cette première approche en XPS a donc permis de caractériser notre dépôt de néodyme sur le filament à l'état initial avant analyse en spectrométrie de masse. Elle a montré que le néodyme était sous forme $\text{Nd}(\text{OH})_3$ et que la couche de néodyme était inférieure à 10 nm. Cette étude a révélé un comportement particulier du dépôt pour de très faibles quantités de néodyme et des études complémentaires devront être menées afin de valider une des hypothèses émises. D'autres expérimentations pourront être effectuées afin de caractériser l'évolution du dépôt au cours de l'analyse.

3.6. Comparaisons analytiques entre la technique « laboratoire » et la technique « sans chauffage »

Ayant développé une nouvelle technique de dépôt, il est maintenant nécessaire de tester l'apport de cette nouvelle technique pour des mesures isotopiques. En effet, celle-ci a été développée dans le cadre de la problématique des faibles quantités afin de disposer d'une méthode plus reproductible et plus robuste pour augmenter le taux de réussite des analyses²⁵ dans le cas d'échantillons nucléaires et plus particulièrement ceux du projet COFIT. Une comparaison a donc été réalisée entre la technique de dépôt développée dans cette étude et l'ancienne technique afin de mettre en évidence les potentialités et les avantages d'un dépôt plus homogène. Pour les comparer, trois critères ont été évalués :

- le taux d'oxydes formés à l'intérieur de la source TIMS,
- le rendement d'ionisation,
- la reproductibilité et la justesse des mesures.

Toutes les mesures, à l'exception de la mesure du taux d'oxyde, ont été réalisées en consommation totale, qui est la technique la plus adaptée pour la mesure de faibles quantités et qui sera développée plus en détails dans le chapitre suivant. Deux gammes de quantités ont été testées : des dépôts à 2 ng et d'autres à 350 pg et pour chaque série d'analyses, 30 mesures ont été réalisées sur un standard isotopique de néodyme de référence JNdi-1 [193]. Ces deux masses analysées représentent :

²⁵ Nombre d'échantillons ayant donné assez de signal pour débiter l'analyse sur nombre d'échantillons analysés
Développements analytiques en spectrométrie de masse à thermo-ionisation pour l'analyse isotopique de faibles quantités.

i) pour les échantillons 2 ng, la quantité pour laquelle la méthode de consommation totale sur les faibles quantités a été validée sur du combustible (cf. Chapitre suivant).

ii) pour les échantillons à 350 pg, une quantité déposée proche de la valeur limite pour, laquelle la méthode a été validée (cf. Chapitre suivant).

Pour la mesure des oxydes, les mesures ont été effectuées en utilisant des quantités déposées de 1 µg.

3.6.1. Analyse du taux d'oxyde formé dans la source

Afin de vérifier si un type de dépôt favorise une forme de néodyme (métallique ou oxyde), des mesures de l'isotope $^{144}\text{Nd}^+$ et de sa forme oxyde $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ ont été réalisées en utilisant les deux techniques de dépôts : avec chauffage et sans chauffage. De plus, des dépôts sur lesquels l'échantillon a été porté au rouge, ce qui favorise la formation d'oxyde, ont servi de comparatifs. Le taux d'oxydes diffère d'un jour à l'autre en fonction des conditions analytiques et notamment du niveau de vide dans la source : il est donc difficile de donner une valeur moyenne de ce taux. En revanche, de manière qualitative, il a été montré que le dépôt ambiant va produire moins d'oxydes que le dépôt chauffé à 1 A et que le dépôt porté au rouge comme le montre la Figure 42 ci-dessous. Ces mesures montrent un avantage de la nouvelle technique de dépôt : elle va permettre de limiter la quantité de néodyme évaporée et ionisée sous forme oxyde et donc de potentiellement récolter plus de signal sur l'ion métallique $^{144}\text{Nd}^+$.

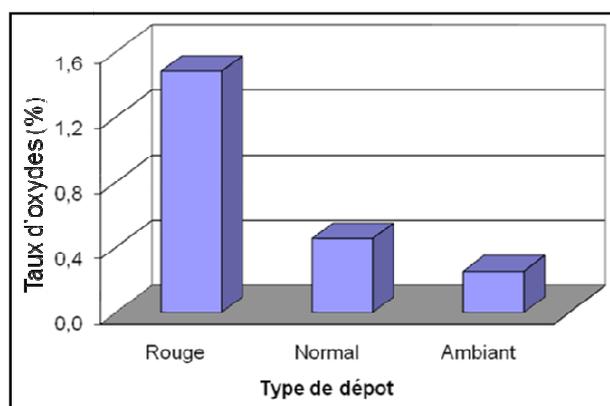


Figure 42 : Taux d'oxydes formés en fonction du type de dépôt

3.6.2. Analyse des résultats en termes de rendement d'ionisation

Pour chacune des analyses effectuées (30 mesures pour chaque type de dépôt), le rendement d'ionisation est déterminé en mesurant le nombre d'ions collectés sur le nombre d'ions déposés sur le filament. Le détail du calcul du rendement d'ionisation sera évoqué dans

le chapitre 5 (§ 5.3.2.2.). L'ensemble des valeurs calculées a été ensuite classé en 4 catégories :

- $n^+/n^0 < 0,1\%$
- $0,1 < n^+/n^0 < 0,25\%$
- $0,25 < n^+/n^0 < 0,5\%$
- $0,5\% < n^+/n^0$

Ce classement en 4 catégories permet de mettre en évidence pour chacun des dépôts une répartition présentée sur la Figure 43. Les deux graphiques de gauche, donne la répartition pour des quantités déposées de 2 ng et ceux de droite la répartition pour les dépôts de 350 pg. Les graphiques du haut représentent les dépôts effectués avec chauffage du filament et les graphiques du dessous représentent ceux sans chauffage. Cette disposition permet d'avoir une lecture des graphiques soit horizontale soit verticale. Ces diagrammes nous permettent de conclure sur 2 points principaux :

- Quel que soit le type de dépôt effectué, le rendement d'ionisation tend à augmenter lorsque la quantité déposée est réduite. En effet, la part des deux catégories des rendements les plus élevés (de couleur verte et violette sur la Figure 43) augmente au détriment des catégories les plus basses.
- Le rendement d'ionisation tend aussi à augmenter lorsque le dépôt est effectué sans chauffage avec là aussi une augmentation des catégories de rendement les plus élevées par rapport aux plus basses. Cette augmentation certes relative du rendement d'ionisation pourrait s'expliquer en partie avec les observations effectuées précédemment sur le taux d'oxyde, mais pourrait aussi être liée à la forme géométrie du dépôt. En effet comme cela a été indiqué dans le paragraphe 3.2., l'échantillon en couronne peut diffuser sa vapeur dans un espace beaucoup plus grand et par conséquent une partie plus importante de la vapeur ne sera pas ionisée impliquant un rendement d'ionisation plus faible.

En termes de rendements d'ionisation, la technique de dépôt sans chauffage permet un gain et présente donc un avantage conséquent par rapport à l'ancienne technique.

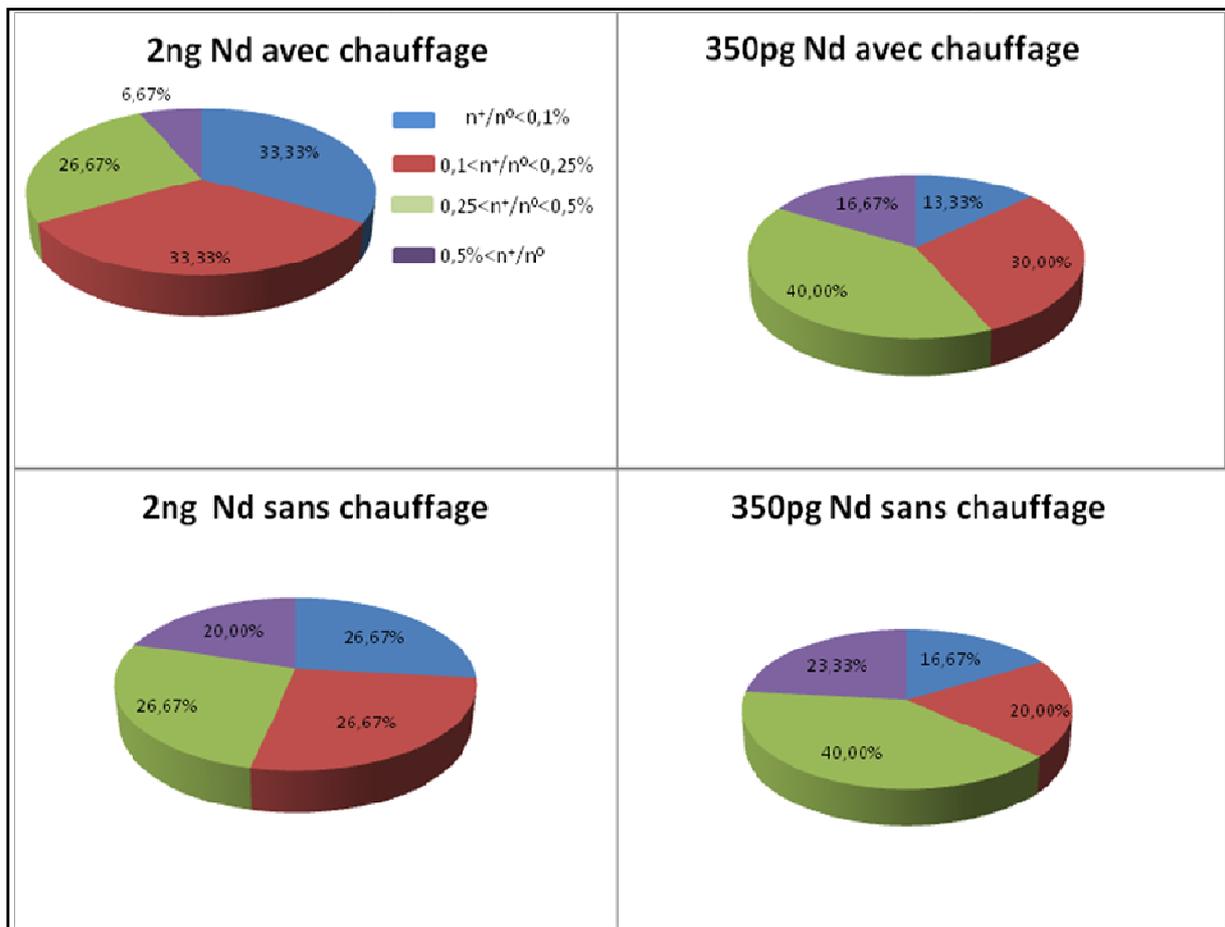


Figure 43 : Répartition des rendements d'ionisation calculés sur les échantillons de néodyme. La catégorie bleue représente la part des échantillons pour lesquels $n^+/n^0 < 0,1\%$, la rouge représente la part des échantillons pour lesquels $0,1\% < n^+/n^0 < 0,25\%$, la catégorie verte représente la part des échantillons pour lesquels $0,25 < n^+/n^0 < 0,50\%$ et la violette représente la part des échantillons pour lesquels $0,50\% < n^+/n^0$.

3.6.3. Analyse des résultats en termes de justesse et de reproductibilité

Le Tableau 10 montre les résultats obtenus sur tous les rapports isotopiques du Nd pour des quantités déposées de 2 ng. Ces valeurs sont comparées aux valeurs mesurées en consommation totale par Wakaki et al. [69] mais aussi pour la valeur de référence sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ à celle donnée par Tanaka et al. [193].

Pour l'ensemble des rapports isotopiques, les résultats indiquent de très bonnes justesses en comparaison des valeurs obtenues par Wakaki et al. [69]. Pour les rapports isotopiques où il existe des valeurs de référence ($^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) les différences relatives entre les valeurs sont en effet $< 0,1\%$ et les résultats sont cohérents entre eux au regard des incertitudes (exprimées à 2σ).

Pour les rapports isotopiques où les intensités mesurées sur chaque isotope sont les plus importantes ($^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) les écart-types sont inférieurs à 0,16%. Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, l'écart-type sur l'ensemble des mesures est similaire à l'écart-type déterminé par Wakaki et al. [69] qui ont utilisé une technique de dépôt et une procédure analytique légèrement différente des nôtres. De plus

aucune différence significative de reproductibilité n'est mise en évidence sur ces rapports entre les deux types de dépôt. Des reproductibilités plus importantes sont observées sur rapports isotopiques où l'intensité mesurée sur les isotopes est plus faible ($^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$). En effet, l'écart-type est respectivement de 0,25 et 0,50 % dans le cas du dépôt avec chauffage et de respectivement 0,15 et 0,21% dans le cas du dépôt sans chauffage.

Le rapport isotopique normalisé ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) est en accord avec la valeur de référence (Annexe B) et celle obtenue par Wakaki et al. [69] aux incertitudes près (données à 2σ) montrant ainsi que les deux techniques de dépôt procurent de très bons résultats. Cependant contrairement à l'équipe de Wakaki, une amélioration de la reproductibilité, pouvant être liée à la correction du fractionnement instrumental résiduel, n'est pas observée lorsque ce rapport est normalisé.

Cette première analyse des résultats en consommation totale pour des quantités de 2 ng montre donc que la nouvelle technique de dépôt :

- n'induit pas de biais au niveau de la mesure. En effet quelle que soit la méthode utilisée pour effectuer le dépôt, les rapports isotopiques sont cohérents aux incertitudes près avec les valeurs de référence et montrent des reproductibilités similaires aux valeurs trouvées dans la littérature.
- permet d'obtenir une incertitude associée à la mesure plus faible sur les rapports isotopiques où figurent les isotopes les moins abondants. Afin de confirmer ces propos, il est intéressant d'observer si cette différence ne peut pas s'expliquer par la présence de valeurs aberrantes.

	Données Brutes	Chauffage				Sans chauffage			
		n	Moyenne	σ (%)	Justesse/ Wakaki (%)	n	Moyenne	σ (%)	Justesse/ Wakaki (%)
$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	1,1391(32)	30	1,14002	0,15	0,08	30	1,14026	0,16	0,10
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,51158(55)	30	0,51175	0,11	0,03	30	0,51170	0,09	0,02
$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,34890(45)	30	0,34864	0,13	-0,07	30	0,34869	0,09	-0,06
$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,7234(15)	30	0,72298	0,07	-0,06	30	0,72310	0,06	-0,04
$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$		30	0,24226	0,25		30	0,24231	0,15	
$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$		30	0,23719	0,50		30	0,23760	0,21	
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ normalisé	0,51212(13)	30	0,51213	0,11	0,003	30	0,51212	0,09	0,0001
j (%)			0,004				-0,001		
Ref. [193]			0,512115(7)						

Tableau 10 : Résultats des analyses à 2 ng de standard de Nd JNdi-1 (Données brutes)

Dans un second temps, il a donc été décidé d'appliquer un filtre à 2σ afin de supprimer les valeurs potentiellement aberrantes. Les résultats sur les moyennes à l'issue de ce filtre statistique sont présentés dans le Tableau 11.

Comme indiqué sur le Tableau 11, le nombre de valeurs aberrantes supprimées est plus important pour le dépôt avec chauffage que sur le dépôt sans chauffage. Ces données filtrées montrent que finalement la reproductibilité sur les dépôts est globalement équivalente quelle que soit la technique de dépôt utilisée. Néanmoins, il est nécessaire de préciser ici que dans le cas d'échantillons de combustibles irradiés réels il n'est pas envisageable de réaliser sur un même échantillon un nombre de mesures permettant un traitement statistique comme cela a été réalisé dans cette étude. En effet, pour chaque combustible analysé le nombre de mesures ne dépasse pas $n=2$ (la stratégie analytique suivie lors de l'étude d'un échantillon réel sera présentée dans le chapitre 4). Il est donc très important de disposer d'une méthode la plus robuste possible pour maximiser la réussite de chaque mesure. Les études réalisées ici permettent donc de conclure que la nouvelle technique de dépôt proposée en raison du faible nombre de valeurs rejetées et de l'augmentation du rendement d'ionisation nous paraît plus robuste pour l'analyse de faibles quantités de matière.

Données testées 2σ (1 seul filtre)	Chauffage				Sans chauffage				
	Valeurs Wakaki et al. [69]	n	Moyenne	$\sigma(\%)$	Justesse/Wakaki (%)	n	Moyenne	$\sigma(\%)$	Justesse/Wakaki (%)
$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	1,1391(32)	28	1,14030	0,10	0,11	28	1,14027	0,10	0,10
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,51158(55)	27	0,51171	0,08	0,03	27	0,51174	0,05	0,03
$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,34890(45)	27	0,34860	0,10	-0,09	29	0,34867	0,08	-0,07
$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,7234(15)	26	0,72292	0,05	-0,07	30	0,72310	0,06	-0,04
$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$		27	0,24224	0,17		29	0,24228	0,14	
$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$		28	0,23740	0,29		29	0,23760	0,21	
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ normalisé	0,51212(13)	27	0,51213	0,09	0,003	27	0,51214	0,06	0,005
j (%)			0,003				-0,006		
Ref. [193]			0,512115(7)						

Tableau 11 : Résultats des analyses à 2 ng de standard Nd JNdi-1 (Filtrées à 2σ)

Le deuxième jeu de données isotopiques obtenu concerne des analyses isotopiques pour des quantités déposées de 350 pg. Cette quantité déposée est extrêmement faible mais elle permet surtout d'étudier la différence entre les deux types de dépôt aux limites de la méthode de consommation totale et en utilisant les cages de Faraday comme détecteur.

Pour des quantités aussi faibles, il est important de signaler que 8 mesures pour chaque type de dépôt n'ont pas abouti, c'est-à-dire, que les échantillons n'ont pas produit assez de

signal pour débiter l'analyse. Cette statistique ne met pas en évidence de différence significative entre les deux techniques de dépôts.

Similairement à la première partie de ce paragraphe, les Tableaux 12 et 13 représentent respectivement les données non filtrées et filtrées à 2σ pour les trente mesures qui ont abouti. Le rapport $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ne présente, quant à lui, que 29 mesures pour les dépôts à évaporation ambiante en raison d'un problème technique sur une analyse lié à la cage qui collecte l'isotope ^{150}Nd .

Les reproductibilités obtenues, présentées pour chaque rapport isotopique dans le Tableau 12 montrent des valeurs de reproductibilités plus importantes que précédemment, ce qui est logiquement attribué à la diminution des intensités collectées. Néanmoins, les résultats obtenus avec d'aussi faibles quantités de matière montrent des valeurs en accord avec les dépôts obtenus pour des dépôts de 2 ng et en accord avec les données de Wakaki [69]. Les justesses obtenues sur les 3 rapports isotopiques : $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont $<0,1\%$. Des écarts-types et des justesses plus importants sont à noter pour le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en relation probable avec l'interférence à la masse 142 u. avec le cérium. Les reproductibilités obtenues sur les rapports $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour les dépôts avec et sans chauffage ne montrent pas les mêmes tendances que celles observées pour des dépôts à 2 ng puisque le rapport $^{148}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$ obtenu avec des dépôts sur filament chauffé donne une reproductibilité plus faible que celle obtenue en dépôt ambiant et qu'au contraire, le rapport $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ procure une incertitude plus faible sur le dépôt avec évaporation ambiante.

	Données Brutes	Chauffage				Sans chauffage			
		n	Moyenne	$\sigma(\%)$	Justesse/ Wakaki (%)	n	Moyenne	$\sigma(\%)$	Justesse/ Wakaki (%)
$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	1,1391(32)	30	1,14127	0,46	0,19	30	1,14011	0,51	0,09
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,51158(55)	30	0,51147	0,21	-0,02	30	0,51184	0,16	0,05
$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,34890(45)	30	0,34863	0,21	-0,08	30	0,34864	0,15	-0,08
$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,7234(15)	30	0,72340	0,13	-0,001	30	0,72327	0,11	-0,02
$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$		30	0,24245	0,19		30	0,24259	0,34	
$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$		30	0,23735	0,79		29	0,23788	0,37	
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ normalisé	0,51212(13)	30	0,511995	0,22	-0,02	30	0,512321	0,18	0,04
J (%)			-0,02				-0,04		
Ref. [193]			0,512115(7)						

Tableau 12 : Résultats des analyses sur le standard Nd JNdi-1 à 350 pg (données brutes)

Contrairement aux dépôts à 2 ng, l'application d'un filtre à 2σ ne permet pas d'exclure beaucoup de valeurs aberrantes dans les deux cas. Sur les données filtrées (Tableau 13), l'écart-type pour le rapport $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ respectivement sur filament chauffé et non chauffé

Développements analytiques en spectrométrie de masse à thermo-ionisation pour l'analyse isotopique de faibles quantités. 113

redevient équivalent. Ainsi seul le rapport $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ montre un écart-type significativement différent, et par conséquent il est difficile de conclure quant à l'impact de la technique de dépôt sur la mesure isotopique.

Données testées 2 σ (1 seul filtre)		Chauffage				Sans chauffage			
	Valeurs Wakaki et al. [69]	n	Moyenne	Ecart-type (%)	Justesse/Wakaki (%)	n	Moyenne	Ecart-type (%)	Justesse/Wakaki (%)
$^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	1,1391(32)	28	1,14019	0,30	0,10	28	1,14041	0,18	0,11
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,51158(55)	28	0,51149	0,16	-0,02	28	0,51185	0,19	0,05
$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,34890(45)	28	0,34863	0,15	-0,08	28	0,34864	0,14	-0,07
$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,7234(15)	28	0,72335	0,09	-0,007	28	0,72327	0,09	-0,02
$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$		29	0,24242	0,18		28	0,24256	0,25	
$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$		28	0,23773	0,47		26	0,23781	0,26	
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ normalisé	0,51212(13)	28	0,512012	0,15	-0,02	28	0,512324	0,15	0,04
J (%)			-0,02				-0,04		
Ref. [193]			0,512115(7)						

Tableau 13 : Résultats des analyses sur le standard JNdi-1 à 350 pg (données filtrées)

Dans ce cas spécifique, les limites de la méthode apparaissent clairement pour les combustibles nucléaires. En effet, le nombre de mesures n'ayant pas abouti est important et les incertitudes obtenues sont aux limites de celles requises par les neutroniciens comme cela sera évoqué dans le chapitre suivant.

3.7. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les techniques de dépôts sur filament ont été étudiées. A partir de la méthode empirique développée au laboratoire, des observations ont été faites en MEB-EDS afin de caractériser la forme géométrique de ce dépôt. Dès lors l'inhomogénéité du dépôt a été mise en évidence et une nouvelle méthode a été développée pour rendre ce dépôt beaucoup plus homogène. Outre l'aspect géométrique du dépôt, cette nouvelle technique d'évaporation ambiante limite l'étalement de la goutte sur le filament, ce qui est un atout non négligeable de la technique notamment lorsqu'elle est utilisée sur des filaments dégazés.

Afin de compléter ces informations, la forme chimique du dépôt a été caractérisée en XPS pour différentes quantités. Le dépôt est sous forme d'hydroxyde de néodyme quelle que soit la technique de dépôt utilisée. Cependant à 2 ng, des différences significatives ont été observées mais aucune explication sur ces différences n'a été clairement définie. De plus les

analyses XPS ont montré que le dépôt de néodyme effectué sans chauffage ne dépasse pas une épaisseur de 10 nm quelle que soit la quantité déposée.

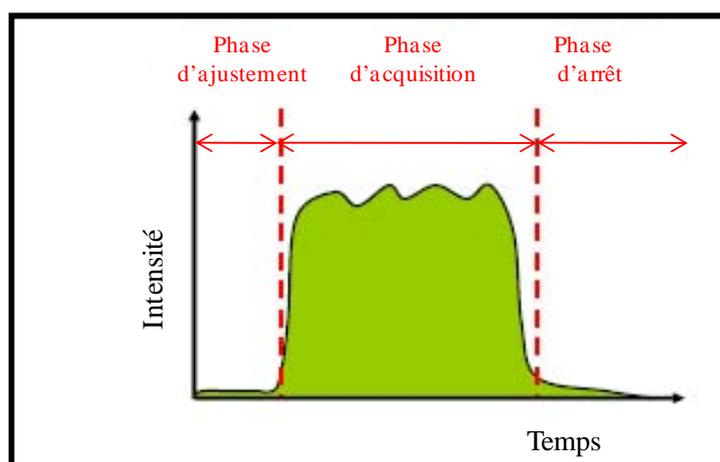
Dans une dernière partie, l'apport pour les mesures isotopiques de la nouvelle technique a été étudié et a permis de mettre en évidence plusieurs avantages :

- les rendements d'ionisation pour des dépôts sans chauffage sont meilleurs et un taux d'oxydes plus limité est observé avec le dépôt sans chauffage.
- cette nouvelle technique de dépôt n'induit pas de biais au niveau de la mesure de l'isotopie du néodyme et pourra être appliquée pour des échantillons réels.
- de très légères tendances sur la reproductibilité sont observées pour les plus faibles rapports isotopiques du néodyme pour des quantités déposées de l'ordre du nanogramme, qui pourraient démontrer une meilleure robustesse de la méthode de dépôt sans chauffage.

Ces études ont permis de mieux comprendre et caractériser la morphologie des dépôts et a permis de faire naître un nouvel intérêt sur cette thématique dans le laboratoire. A la suite de ces études des recherches ont été poursuivies pour limiter au maximum l'étalement du dépôt mais aussi pour augmenter le rendement d'ionisation (via notamment le dépôt d'une couche d'iridium sur le filament d'ionisation). En parallèle, des expériences sont faites sur le filament de rhénium afin de caractériser le support sur lequel est déposé l'échantillon (pureté du filament, forme cristallographique...).

Chapitre 4 :

Consommation totale, faibles signaux et applications



Profil de consommation totale

4.1. Introduction

Dans le cadre des expériences PROFIL, les échantillons (cibles) contiennent initialement de faibles quantités de matière (environ 3 à 5 mg), qui produisent après irradiation des produits ou des isotopes présents en très faibles quantités (de l'ordre du nanogramme) (cf. contexte et introduction). Ces quantités présentes dans les échantillons nécessitent de nouveaux développements afin d'atteindre les objectifs analytiques du projet. Ce chapitre est donc consacré aux méthodes d'analyses. En effet, les méthodes traditionnelles utilisées dans le laboratoire ne permettent pas de répondre aux enjeux du projet. Actuellement, les quantités de matière déposées sur le filament en spectrométrie de masse à thermo-ionisation pour des applications sur combustibles irradiés sont de l'ordre de la centaine de nanogrammes pour les lanthanides. Il est donc essentiel de développer de nouvelles procédures qui visent à diminuer les quantités déposées sur le filament tout en conservant des reproductibilités globalement équivalentes aux analyses classiques actuelles. Cette diminution des quantités devra se faire en continuant à répondre aux exigences des neutroniciens en termes d'objectifs analytiques à atteindre et d'incertitudes. De plus, ces nouvelles procédures doivent être rapides et faciles à mettre en œuvre.

En 2007, Wakaki et al. [69] ont démontré les potentialités de la méthode de consommation totale (cf. chapitre 1) pour la mesure de faibles quantités de matière en l'appliquant sur des standards isotopiques pour l'analyse isotopique du Nd. Ce chapitre a pour objectifs de présenter les développements qui ont été réalisés dans le laboratoire autour de la consommation totale afin de pouvoir analyser de faibles quantités de matière sur des combustibles nucléaires et ainsi de mettre en évidence les avantages mais aussi les limitations de cette méthode spécifique d'acquisition dans plusieurs cas de figures qui pourront se présenter lors des mesures de combustibles irradiés (cibles des expériences PROFIL ou combustibles nucléaires des réacteurs actuels).

Ainsi, dans un premier temps, des méthodes d'analyses par consommation totale permettant de réduire significativement les quantités analysables en TIMS sur cages de Faraday seront développées, validées et seront directement appliquées sur des combustibles reçus dans le laboratoire (et notamment sur les cibles des expériences PROFIL). Dans un second temps, ces méthodes seront transposées et adaptées sur les différents types de détecteurs présents sur l'Isoprobe-T pour en étudier les potentialités non seulement en termes de diminution des quantités mais aussi en termes de mesure directe d'isotopes faiblement abondants. Enfin, une autre application de la consommation totale : l'obtention de rapports isotopiques de référence sera évoquée.

4.2. Réduction des quantités en utilisant les cages de Faraday

4.2.1. Avant propos

L'objectif de ce paragraphe est de mettre au point de nouvelles procédures de consommation totale sur cages de Faraday pour des quantités déposées sur le filament de quelques nanogrammes. Afin de réaliser ces procédures, le néodyme a été choisi dans un premier temps car il représente un quart des analyses annuelles effectuées au laboratoire. De plus, il apporte d'importantes informations sur les réacteurs nucléaires. En effet, ce produit de fission de la famille des lanthanides est un indicateur du taux de combustion d'un réacteur en raison de plusieurs propriétés :

- Les isotopes du néodyme sont des produits de fission à la fois de ^{235}U et de ^{239}Pu , deux noyaux fissiles utilisés dans les réacteurs,
- La probabilité de créer un noyau de néodyme par fission de ^{235}U et ^{239}Pu est sensiblement la même,
- Les rendements de fission de ces noyaux sont proches et bien connus,
- Les autres modes de production du néodyme sont négligeables, de même que les modes de disparition (ces isotopes sont très stables à l'échelle du nucléaire, peu capturants, avec des sections efficaces de disparition très faibles).

Une bibliographie non exhaustive (Tableau 14) montre une diversité de stratégies analytiques pour la détermination des compositions isotopiques du Nd par spectrométrie de masse à thermo-ionisation. Ainsi le néodyme, peut être analysé sous deux formes chimiques différentes soit la forme métallique Nd^+ ou la forme oxyde NdO^+ . De plus, trois modes d'acquisition sont essentiellement utilisés : les acquisitions en multistatique, en multidynamique et en consommation totale. Selon les méthodes, les quantités déposées sur filament sont variables. En effet, si les quantités déposées varient plutôt entre 100 et 500 ng en utilisant les ions métalliques (Nd^+) et des procédures en multistatique ou multidynamique, elles sont fortement diminuées (0,09 ng à 200 ng) en mesurant l'oxyde de néodyme. Cette méthode, qui pourrait s'avérer très intéressante pour mesurer les faibles quantités, est difficile à mettre en œuvre dans notre cas. En effet, dans le nucléaire tous les rapports du néodyme doivent être déterminés avec justesse et fidélité. De ce fait, mesurer l'oxyde de néodyme revient à multiplier les mesures, les calculs et les sources d'incertitudes, c'est pour cette raison que cette technique n'a pas été retenue. La consommation totale reste donc une technique privilégiée pour l'analyse de faibles quantités dans le domaine nucléaire. En

consommation totale sur le néodyme, deux études majeures ont été réalisées par le passé. Une première étude réalisée dans les années 90 au LANIE s'est intéressée à la potentialité de la consommation totale pour la détermination de valeurs de références [68]. L'autre, beaucoup plus récente a étudié les potentialités de la consommation totale pour le néodyme dans le cas de la mesure des faibles quantités (0,1- 5 ng) [69]. Néanmoins, jusqu'à présent les études ont été limitées à des standards isotopiques et aucune application à des échantillons naturels ou des combustibles irradiés n'a été proposée. L'application à des échantillons réels peut en effet révéler des comportements différents lors de leur analyse par TIMS en raison notamment de la préparation des échantillons et des chimies séparatives précédant les analyses isotopiques. Ces étapes mettent en jeu de nombreux composés chimiques pouvant avoir un impact sur les rendements d'ionisation du Nd allant même jusqu'à inhiber son ionisation lors de son analyse par TIMS.

Technique d'analyse	Référence	Quantité
Nd ⁺ multistatique	Li et al. [36]	200 – 500 ng
	Dubois et al. [68]	300 ng
	Andreasen et al. [194]	250-300 ng
NdO ⁺ multistatique	Li et al. [36]	0,25 ng – 200 ng
	Harvey and Baxter [38]	1-10 ng
Nd ⁺ consommation totale	Dubois et al. [68]	20 ng
	Wakaki et al. [69]	0,1-5ng
Nd ⁺ multidynamique	Viers et al. [195]	1000 ng (avant séparation)
	Upadhyay et al. [183]	600 ng
	Ali et al. [179]	200-500 ng
	Andreasen et al. [194]	250-300 ng
NdO ⁺ multidynamique	Amelin et al. [180]	0,3-15 ng
	Amelin et al. [181]	0,09-144 ng
	Griselin et al. [182]	0,5-50 ng

Tableau 14: Synthèse bibliographique des différentes méthodes d'acquisition et des quantités de Nd déposées sur le filament en TIMS.

L'autre élément d'intérêt dans le domaine du nucléaire qui a été étudié dans cette thèse est l'euprium. Cet élément comme le néodyme est un produit de fission d'intérêt pour qualifier les codes neutroniques. Il est facilement ionisable en TIMS et possède seulement deux isotopes à l'état naturel (¹⁵¹Eu et ¹⁵³Eu) qui ont un rapport isotopique ¹⁵³Eu/¹⁵¹Eu proche de 1 (¹⁵³Eu/¹⁵¹Eu = 1,0916 ± 0,0019 [196]). Cette propriété de l'euprium en fait un élément de choix pour tester la mesure des faibles quantités sur les Channeltron implantés sur l'Isoprobe-T, thématique qui sera abordée dans le paragraphe 4.3. Les analyses isotopiques de l'euprium ne sont pas très répandues en TIMS et peu de publications ont été trouvées sur les quantités habituellement déposées sur filament mais Chang et al. utilisent quelques µg

d'euprium pour réaliser leurs dépôts [197, 198] afin de déterminer l'abondance isotopique naturelle de l'euprium.

4.2.2. Démarche et mise au point des procédures

Dans cette partie, les développements effectués et la méthode mise au point dans le cadre de l'analyse de faibles quantités sont présentés en mettant en évidence les principales différences entre une consommation totale dite « classique », c'est-à-dire pour des quantités de 30 à 50 ng selon l'élément à analyser, et une consommation totale adaptée pour les faibles quantités, c'est-à-dire 1 ng ou moins.

Comme cela a été présenté dans la partie « instrumentation » (Chapitre 1), la consommation totale peut être divisée en trois phases : une phase de réglage et d'ajustement des paramètres, une phase d'acquisition et une phase d'arrêt. Pour chacune des étapes citées différents paramètres conditionnent le passage d'une phase à l'autre.

Lors de la phase d'ajustement, les filaments sont tout d'abord préchauffés (filament central à 4,5 A et les latéraux à 0,7 A (Eu) et 1 A (Nd)) puis le signal est focalisé dans un premier temps sur l'isotope ^{187}Re afin d'obtenir un signal de $8,0 \times 10^{-13}$ A. Le courant des filaments latéraux est augmenté progressivement de façon à atteindre le minimum de signal requis (5×10^{-14} A) sur l'isotope qui va conduire l'analyse ($^{144}\text{Nd}^+$ et $^{153}\text{Eu}^+$). Sur l'Isoprobe-T, il a été possible de réduire le temps de cette première phase afin d'éviter une perte de signal.

La phase d'acquisition a subi la majeure partie des modifications entre les deux procédures, celle pour des quantités de 50 ng et celle adaptée pour les faibles quantités. Le Tableau 15 met en évidence les paramètres d'acquisition retenus pour les deux méthodes (Faibles quantités et classiques).

	Faibles quantités	Classiques
Intensité seuil	5×10^{-13} A	10^{-11} A
Conditions d'arrêt	$< 5 \times 10^{-14}$ A de signal	$< 5 \times 10^{-14}$ A de signal
	4,5 A sur les filaments latéraux (Nd)	4,5 A sur les filaments latéraux (Nd)
	4,0 A sur les filaments latéraux (Eu)	4,0 A sur les filaments latéraux (Eu)
Temps d'intégration	5 s	5 ou 10 s
Rampes de chauffage	Cf. Texte	Cf. Texte

Tableau 15 : Principales différences entre une procédure dite classique de consommation totale (sur la droite) et les procédures pour les faibles quantités (à gauche).

Le principal paramètre qui a été modifié est l'intensité seuil sur l'isotope qui conduit l'analyse. Afin de déterminer une valeur adéquate pour l'analyse de faibles quantités, des solutions naturelles de néodyme (NIST SRM-3135a) ou d'euprimum (NIST SRM-3117a), dosées en ICP-QMS, ont été utilisées sur la gamme de concentrations : 10 ng/μL, 5 ng/μL, 1 ng/μL, 0,5 ng/μL et 0,25 ng/μL. Les solutions à 10 et 5 ng/μL ont permis, dans une étape intermédiaire, de définir les paramètres à modifier. L'intensité seuil est ainsi passée progressivement de 10^{-11} A pour des quantités de 50 ng, à 10^{-12} A pour des quantités de 10 et 5 ng puis enfin à 5×10^{-13} A pour atteindre les objectifs fixés c'est-à-dire l'analyse de quelques nanogrammes de matière.

La modification de cette valeur seuil a impliqué une adaptation des rampes de chauffage, en les diminuant afin de ne pas évaporer une fraction trop importante de l'échantillon lors de l'augmentation du courant circulant dans les filaments latéraux. Les rampes de chauffage diffèrent d'un instrument à l'autre. Sur l'Isoprobe-T, seule la rampe maximale est fixée par l'opérateur et le chauffage des filaments latéraux est ensuite autorégulé en continu en fonction du signal collecté sur l'isotope qui conduit l'analyse. Sur le Sector 54, lors de la création d'une méthode, trois valeurs différentes de rampes de chauffage ainsi que les intervalles de signal collecté (sur l'isotope qui conduit l'analyse) où celles-ci s'appliquent sont définis par l'opérateur. De cette manière, l'instrument va alterner une phase de chauffage et une phase d'acquisition. Lors de l'adaptation des procédures aux faibles quantités sur le Sector 54, ce paramétrage est crucial. Ces rampes de chauffages ne doivent être ni trop élevées (évaporation trop rapide) ni trop faibles (durée d'analyse trop longue, intensité qui n'atteint jamais la valeur seuil). Dans l'adaptation faite, les rampes de chauffages par rapport aux procédures classiques ont été augmentées au début de l'analyse et fortement diminuées (divisées par 2), lorsque le signal collecté est proche de l'intensité seuil.

Le temps d'intégration généralement fixé entre 5 et 10 s pour des procédures classiques, est fixé à 5 s dans le cas des procédures sur les faibles quantités.

Les conditions d'arrêts restent inchangées mais dépendent cependant de l'élément analysé (cf. Tableau 15). Lorsque ces dernières sont atteintes, les filaments sont remis à 0 A et les logiciels intègrent tous les signaux collectés.

4.2.3. Validation de la méthode sur des échantillons naturels

La méthode doit être testée et validée sur des échantillons naturels avant son application sur des échantillons réels. L'objectif de ce paragraphe est donc de valider les deux procédures mises en place précédemment en comparant les valeurs obtenues pour des dépôts

de faibles quantités (1 ng, 0,5 ng et 0,25 ng) à des valeurs de référence qui sont soit issues de la littérature soit issues des bases de données du laboratoire pour des quantités déposées dites classiques en consommation totale. Outre la cohérence des mesures avec ces valeurs de référence, la reproductibilité sera étudiée afin de s'assurer que les incertitudes de ces mesures sur les faibles quantités soient en accord avec les attentes des neutroniciens en termes d'incertitudes pour la validation de leurs calculs neutroniques (généralement <1%).

La Figure 44 ci-dessous représente un des rapports isotopiques du néodyme : le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour des mesures effectuées sur le TIMS de type Sector 54 (spectromètre nucléarisé). Pour la procédure dite classique, c'est-à-dire pour des quantités > 20ng, la valeur moyenne est égale à $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,72361 \pm 0,00017$ (0,02%, 2σ) en accord avec la valeur de référence donnée par Dubois et al. [68] (Annexes C et D) aux incertitudes près. La réduction des quantités à 1 ng puis à 0,5 ng augmente la reproductibilité à respectivement 0,16 et 0,27% contre des reproductibilités de 0,01% pour des quantités de 20 ng et plus. Cette augmentation s'explique logiquement par une diminution du signal collecté. Néanmoins, la justesse obtenue entre les valeurs mesurées à 1 et 0,5 ng (respectivement $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7231 \pm 0,0012$ et $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7239 \pm 0,0022$ (2σ)) et la valeur de référence est inférieure à 0,1%, démontrant ici une très bonne cohérence aux incertitudes près entre les valeurs obtenues sur les faibles quantités et la valeur de référence. Les valeurs des incertitudes finales (2σ) sont en accord avec les incertitudes requises par les neutroniciens. L'annexe E donne les résultats sur tous les autres rapports isotopiques.

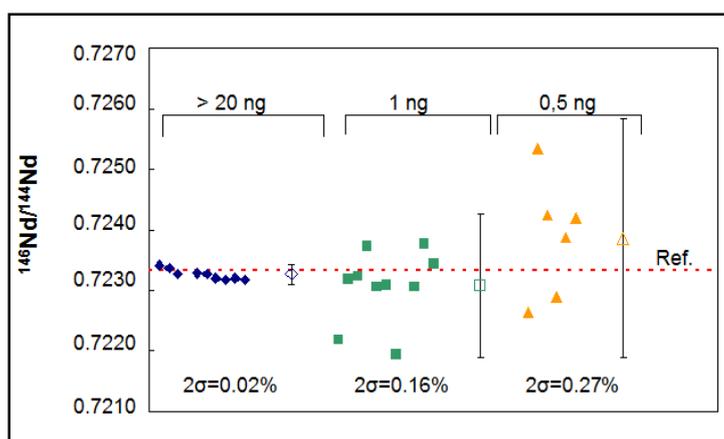


Figure 44 : Rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sur des solutions de Nd naturel en diminuant les quantités déposées sur le filament. La ligne rouge en pointillés représente la valeur de référence. L'incertitude sur cette valeur ($^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,723333(7)$) n'est pas représentée car, à cette échelle, elle se confond avec la ligne de la valeur de référence. Les points non remplis représentent les moyennes de chaque catégorie. Les incertitudes sur chaque mesure (combinaison de l'incertitude de comptage et de l'incertitudes des gains d'intercalibration) ne sont pas représentées.

De manière équivalente au néodyme une diminution des quantités de matière déposées sur le filament a été réalisée pour l'euporium. A partir de solutions à 1 ng/ μL , 0,5 ng/ μL et 0,25 ng/ μL d'euporium, dix mesures à 1 ng (1 a été rejetée par un test statistique), 6 mesures à

0,5 ng et 11 mesures (1 rejetée) à 0,25 ng ont été effectuées. La Figure 45 représente les valeurs de rapports isotopiques de l'europium pour l'ensemble des mesures. La valeur de référence est représentée sur cette figure par la ligne médiane. Elle est issue d'une compilation de mesures qui contient 32 valeurs pour des quantités déposées sur le filament de l'ordre de 20-50 ng. La moyenne obtenue ($^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu} = 1,0927 \pm 0,0011$ (0,10%, 2σ) est en accord avec la valeur de l'IUPAC [196] ($^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu} = 1,0916 \pm 0,0019$) aux incertitudes près (Annexe C). Les moyennes pour ces trois séries sont de $1,0928 \pm 0,0011$ (0,10%, 2σ), $1,0931 \pm 0,0005$ (0,05%, 2σ), $1,0939 \pm 0,0027$ (0,25%, 2σ) pour des quantités respectives de 1 ng, 0,5 ng, 0,25 ng (Figure 45). Il semblerait que plus la quantité diminue, plus le rapport isotopique $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ est légèrement surestimé par rapport à la valeur de référence. Néanmoins, ces résultats sont en accord avec la valeur de référence du laboratoire et celle fournie par l'IUPAC aux incertitudes près.

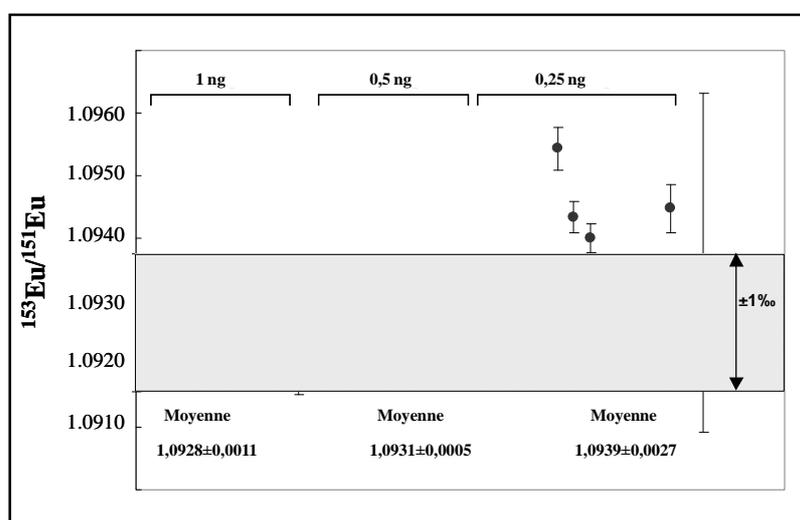


Figure 45 : Rapport $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ sur une solution naturelle d'europium en diminuant les quantités déposées sur le filament. Les points non remplis représentent les valeurs moyennes et leurs incertitudes associées pour chacune des quantités déposées sur le filament.

Comme pour le néodyme, une reproductibilité plus élevée est observée pour les plus faibles quantités due principalement aux faibles signaux collectés (sur l'isotope majoritaire). En effet pour 1 ng déposé, le signal est compris entre 0,3 et 20 V, à 0,5 ng il varie entre 0,2 et 7 V et à 0,25 ng il est inclus dans l'intervalle 0,2 et 1,5 V. La Figure 46 ci-dessous représente le rapport isotopique $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ en fonction du signal collecté sur l'isotope ^{153}Eu , lorsque ce signal diminue, la reproductibilité augmente de façon significative. Comme observé sur la figure pour avoir une reproductibilité de l'ordre de 0,1%, il est nécessaire d'obtenir un signal collecté proche de 1 V sur un des isotopes.

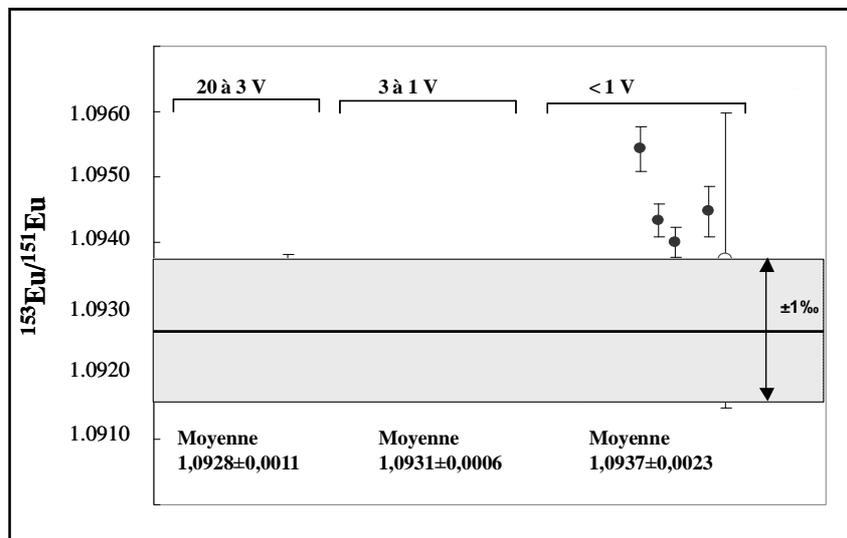


Figure 46 : Résultats obtenus sur le rapport $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ pour des quantités déposées variant de 0,25 à 1 ng classés en fonction du signal collecté

Que ce soit pour le néodyme ou pour l'euprium, il est donc possible, de diminuer les quantités sur le filament en passant de 50 ng à 0,5 ou 0,25 ng (suivant l'élément) en conservant les incertitudes liées à la mesure à un niveau acceptable pour les neutroniciens (<0,5%). De plus, les mesures ont démontré que pour atteindre un niveau d'incertitudes de l'ordre de 0,1% il est nécessaire que le signal collecté pour chacun des isotopes d'intérêt pour la détermination du rapport isotopique soit supérieur à 10^{-11} A (1 V).

Parallèlement à cette étude sur le Sector 54 une procédure en consommation totale pour la mesure de faibles quantités a été construite pour la mesure isotopique du Nd sur l'Isoprobe-T où certains paramètres (notamment les rampes de chauffage) sont gérés différemment par le logiciel. Cette comparaison permettra de juger des performances analytiques des deux types d'instruments. La procédure a été testée pour des dépôts de 1 ng sur le filament et les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur le Sector 54. Au vu des reproductibilités obtenues dans cette étude des quantités déposées de l'ordre du nanogramme seront choisies pour les futures applications sur des combustibles irradiés. Nous reviendrons plus loin sur la justification de ce choix.

Les valeurs obtenues sur les deux instruments sont données dans le Tableau 16 pour les isotopes d'intérêts. Des reproductibilités équivalentes pour l'ensemble des rapports isotopiques sur les deux instruments sont observées. De plus, l'ensemble des valeurs sont cohérentes aux incertitudes près. Aucun biais expérimental n'est constaté entre les deux instruments validant par la même les procédures analytiques élaborées. Les deux isotopes minoritaires sur le néodyme naturel (^{148}Nd et ^{150}Nd) montrent pour les rapports exprimés sur l'isotope ^{144}Nd des reproductibilités plus importantes, ce qui met en évidence clairement une des limitations de la méthode pour les isotopes faiblement abondants. En effet, pour ces

isotopes le signal collecté par cycle d'acquisition est d'environ 12×10^{-14} A. On se trouve donc aux limites de la quantification de ces signaux sur les cages de Faraday. Cette étude a aussi démontré les potentialités de l'Isoprobe-T par rapport au Sector 54 pour la mesure de faibles quantités. En effet, il a été observé que pour la même quantité déposée et sur la base d'une procédure équivalente (excepté pour les rampes de chauffage), il était possible de récolter plus d'ions sur l'Isoprobe-T (signal moyen collecté sur ^{144}Nd sur le Sector 54 : $2,09 \times 10^{-11}$ A et sur l'Isoprobe-T : $6,34 \times 10^{-11}$ A). Cet écart peut s'expliquer par le fait que la phase d'acquisition des deux instruments ne fonctionne pas de la même manière et engendre une perte de signal plus importante sur le Sector 54. Sur ce dernier, l'alternance chauffage-acquisition, explicitée au paragraphe 4.2.2., va engendrer une perte de signal entre chaque cycle d'acquisition, qui sera non négligeable à la fin de l'analyse.

	SECTOR 54			Isoprobe-T			Différence (%)
	n	Moyenne	σ (%)	n	Moyenne	σ (%)	
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	11	0,5106	0,12	12	0,5112	0,08	-0,11
$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	11	0,3488	0,17	12	0,3487	0,10	0,03
$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	10	0,7231	0,08	12	0,7228	0,08	0,04
$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	10	0,2427	0,17	11	0,2422	0,14	0,22
$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	11	0,2380	0,39	12	0,2375	0,34	0,22

Tableau 16 : Comparaison entre l'Isoprobe-T et le Sector 54 pour 1 ng déposé sur le filament

Quels que soient l'instrument utilisé et l'élément étudié, il est possible de mesurer des quantités de l'ordre de quelques nanogrammes avec des incertitudes comparables pour les deux instruments. Ces dernières sont en accord avec les attentes des neutroniciens et elles ouvrent donc la voie à l'analyse de combustibles irradiés. De plus, la comparaison entre les deux instruments a montré que l'Isoprobe-T permet en règle générale de collecter plus d'ions en raison du principe de fonctionnement de l'instrument qui intègre en permanence les courants d'ions durant la phase d'acquisition.

4.2.4. Applications sur des combustibles nucléaires

Les nouveaux développements, présentés dans les paragraphes précédents, sont appliqués dans cette partie à des combustibles et les résultats sont comparés aux techniques classiques du laboratoire nécessitant des quantités de matières supérieures. Plusieurs types de combustibles ont été sélectionnés, combustibles qui présentent des caractéristiques différentes à la fois de nature, de type et de temps d'irradiation. Avant de s'intéresser aux résultats analytiques, les étapes qui précèdent l'analyse isotopique d'un combustible sont décrites brièvement dans les paragraphes qui suivent.

4.2.4.1. Nature des combustibles étudiés

Les échantillons étudiés dans cette partie sont de trois natures différentes : un combustible d'oxyde d'uranium à haut taux de combustion (dénommé UOx ALIX), une cible d'oxyde d'uranium ^{235}U et une cible d'oxyde d'américium $^{241+243}\text{Am}$ issues des expériences PROFIL-R. Ils sont issus de deux types de réacteurs différents : les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) et les Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR).

Le combustible ALIX est un oxyde d'uranium (UOx) issu d'un réacteur à eau pressurisée, c'est-à-dire un combustible utilisé communément dans les centrales électriques en France. Ce combustible est resté très longtemps en réacteur comparativement aux durées classiques d'irradiation (7 cycles de 1 an et demi chacun) et va permettre aux neutroniciens d'obtenir des informations sur le comportement de ce combustible pour des hauts taux de combustion.

Un schéma des étapes de récupération et de préparation de l'échantillon ALIX est présenté à la

Figure 47. Les crayons contenant le combustible sortis des réacteurs sont d'abord refroidis quelques années en piscine pour diminuer leurs activités. Après le retrait des piscines le crayon faisant l'objet de l'étude neutronique est extrait. Chaque crayon de combustible est entouré d'une gaine en Zircaloy. Un tronçon de 2 cm (contenant environ 2 g de gaine et 10 g d'oxyde d'uranium) est découpé en cellule blindée. La section d'oxyde d'uranium est dissoute dans HNO_3 et la gaine est rincée avec un mélange HNO_3/HF . La solution de dissolution et la solution de rinçage sont alors mélangées et filtrées. Les éventuels insolubles sont traités indépendamment. L'ensemble de ces opérations se déroule dans des installations du Sud de la France en cellules blindées. La solution mère obtenue est diluée et un aliquote de cette solution est expédié au LANIE pour analyse.

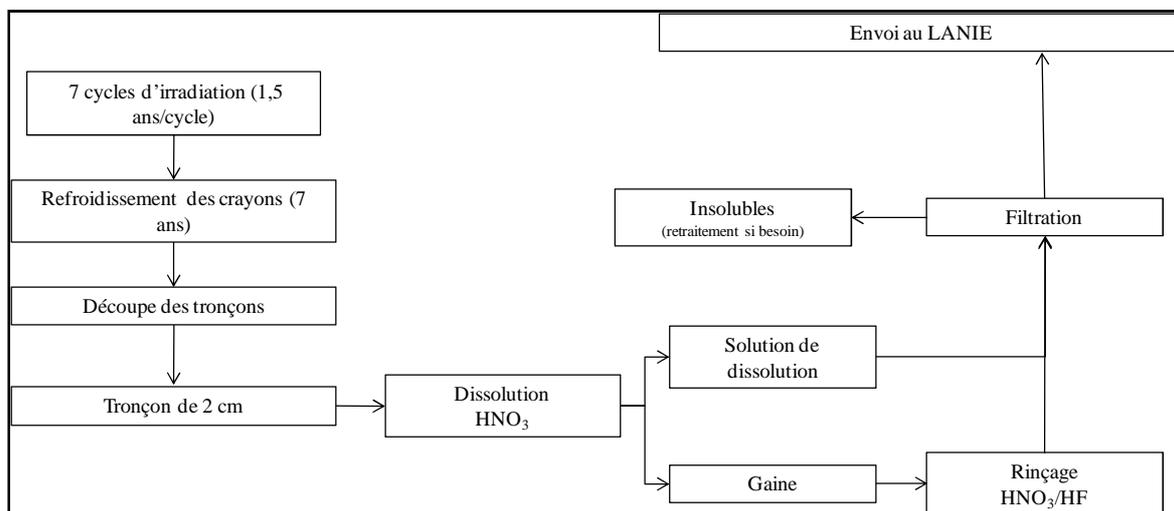


Figure 47 : Etapes de préparation du combustibles ALIX avant son arrivée au LANIE

Initialement, ce combustible est enrichi à quelques % en ^{235}U (4,5%). Les objectifs fixés par les neutroniciens concernant les incertitudes sur les résultats des mesures isotopiques sont précisés dans le Tableau 17. Parmi eux se trouve l'isotope du néodyme pour laquelle les neutroniciens souhaitent une incertitude idéalement inférieure à 0,3%, car cet isotope est utilisé comme traceur du taux de combustion.

Objectifs	Incertitudes requises
Isotopie U	<0,3%
Isotopie Pu	<0,3%
Isotopie Nd	<0,3%
Isotopie Cs	<0,3%
Isotopie Am	<0,3%
Isotopie Cm	<0,3%
U/Pu	<0,3%
Nd/U	<0,3%
Cs/U	<0,3%
Am/U	<0,3%
Cm/U	<0,3%
Np/U	<1%
Sr/U	<0,3%

Tableau 17 : Objectifs analytiques à atteindre sur le combustible ALIX

Pour les expériences PROFIL-R, les deux poudres analysées sont des cibles d' ^{235}U et $^{241+243}\text{Am}$. Après refroidissement dans des piscines, les gaines qui contenaient les boîtiers sont découpées en cellules blindées et les corps sont récupérés. La Figure 48 illustre les différentes étapes de récupération et de dissolution des deux cibles.

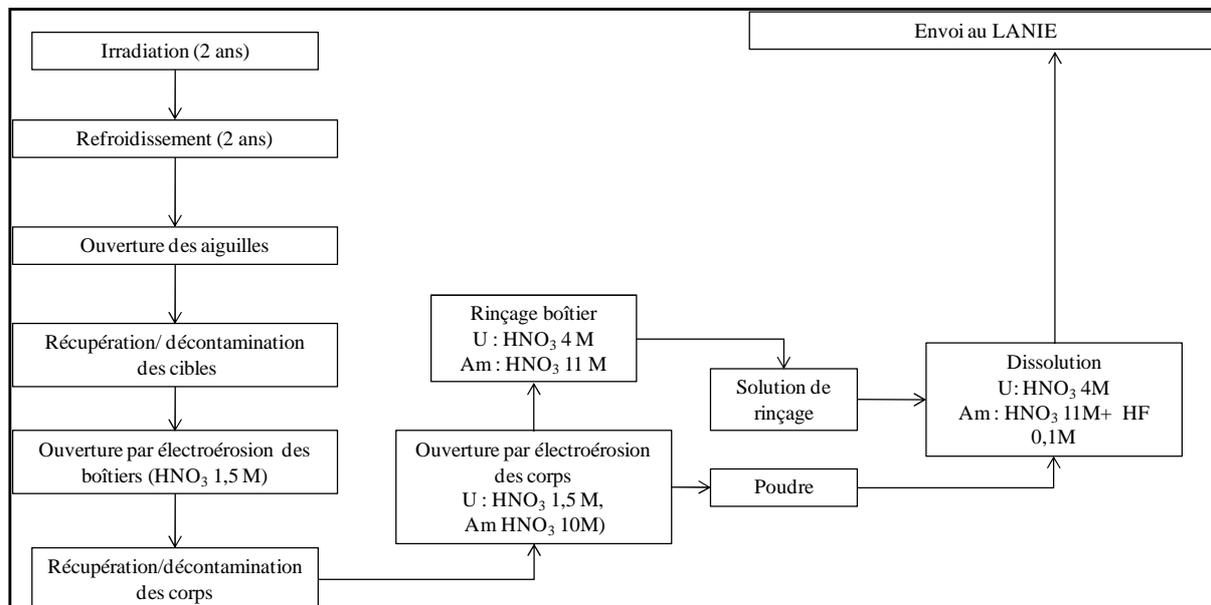


Figure 48 : Etapes de préparation des cibles avant leur arrivée au LANIE.

Dans ces expériences les quantités mises en jeu sont bien moins importantes que pour des combustibles de REP. En effet, ce sont des expériences à caractère fondamental et seulement quelques milligrammes de poudres (pour la cible ^{235}U environ 2,27 mg et pour la cible $^{241+243}\text{Am}$ environ 2,97 mg) ont été initialement placés dans des boîtiers. On note la présence des éléments du boîtier (respectivement 30 et 45 % de la masse totale du boîtier pour les cibles ^{235}U et $^{241+243}\text{Am}$) qui vont impliquer une première étape de séparation au LANIE sur résine séparative (cf. paragraphe suivant).

La cible d' ^{235}U est initialement enrichie à plus de 97% en isotope ^{235}U (Tableau 18). Lors de l'irradiation, l'apparition des isotopes de l'uranium formés par capture neutronique et de produits de fission est observé (Figure 49).

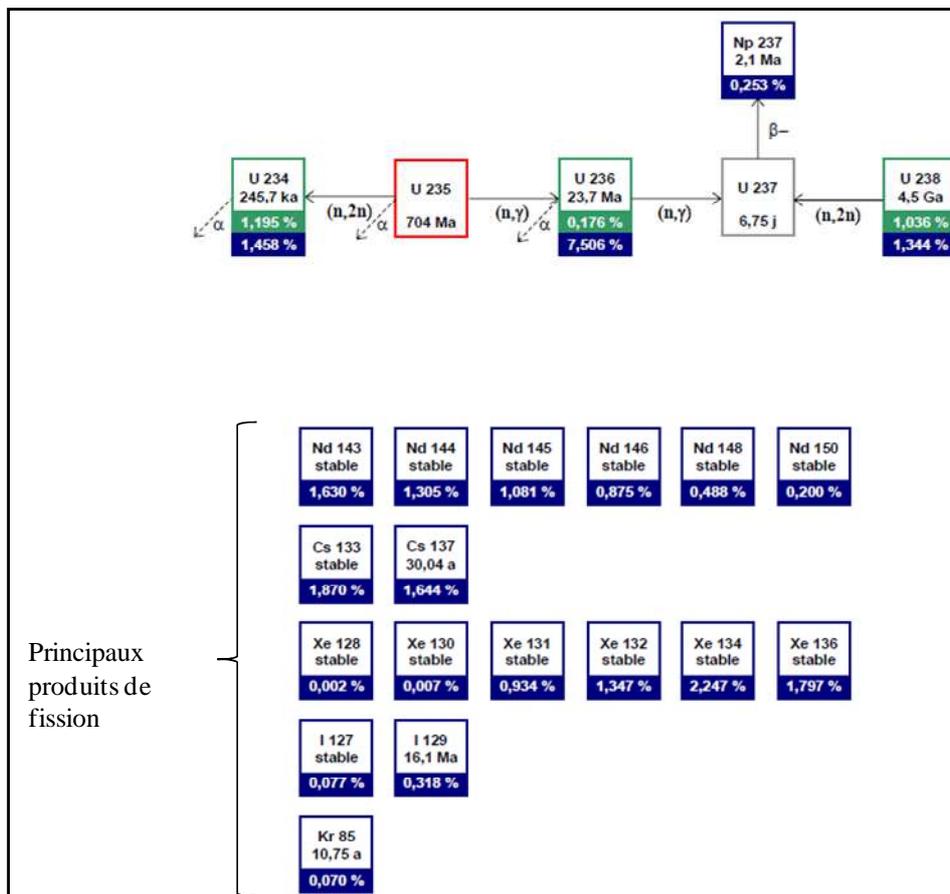


Figure 49 : Chaîne de filiation associée à l'irradiation de la cible ^{235}U . L'isotope encadré en rouge est la cible d'étude, les isotopes en vert sont ceux présents avant irradiation et en bleu les isotopes présents après irradiation et 2 ans de refroidissement. Le schéma indique aussi les proportions présentes à ces deux moments par rapport à l'isotope majoritaire. Les périodes des différents isotopes sont aussi indiquées.

La cible d'américium contenait au départ en proportions majoritaires et équivalentes les isotopes ^{241}Am et ^{243}Am . La Figure 50 représente la chaîne de filiation de la cible d'Am lors de son irradiation dans Phénix. Lors de l'irradiation, cette cible forme par captures neutroniques et émissions (α , β ...) de nombreux éléments et isotopes. Ainsi, l'américium va former non seulement du curium et du plutonium mais aussi des produits de fission tels que le césium et le néodyme.

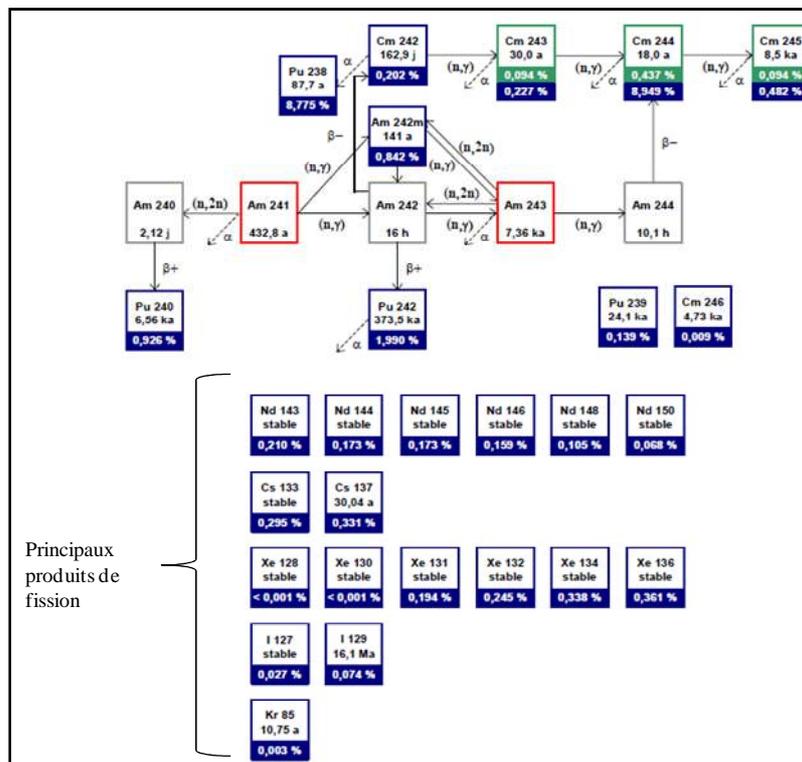


Figure 50 : Chaîne de filiation de la cible $^{243+241}\text{Am}$ dans les expériences PROFIL-R. Les isotopes encadrés en rouge représentent la cible d'étude, les isotopes en vert sont ceux présents avant irradiation et en bleu les isotopes présents après irradiation et 2 ans de refroidissement. Le schéma indique aussi les proportions présentes à ces deux moments par rapport à la somme des deux isotopes de l'américium majoritaires. Les périodes des différents isotopes sont aussi indiquées.

Les neutroniciens ont besoin d'un maximum de données isotopiques et élémentaires sur ces cibles et le tableau (Tableau 18) ci-dessous représente les objectifs analytiques. Dans cette partie, l'étude se portera uniquement sur le néodyme, la quantité de néodyme formée pour chaque isotope et pour chaque cible est donc indiquée. L'isotope ^{142}Nd n'est pas indiqué car il ne représente pas d'intérêt particulier pour les codes de calcul. Sur ces cibles, les neutroniciens ont besoin d'incertitudes les meilleures possibles de l'ordre du pour mille.

Cibles	Abondance isotopique (%)	Objectifs	Incertitudes requises	Quantité de Nd formée (µg) Attendue
^{235}U	^{234}U : 1,166(3)	U isotopie	< 0,5%	^{143}Nd : 1
	^{235}U : 97,671(3)	Pu isotopie	"	^{144}Nd : 0,8
	^{236}U : 0,1708(6)	Nd isotopie	"	^{145}Nd : 0,7
	^{238}U : 0,992(2)	Cs isotopie	"	^{146}Nd : 0,5
		Nd/U	< 1%	^{148}Nd : 0,3
	Cs/U	"	^{150}Nd : 0,1	
$^{241+243}\text{Am}$	^{241}Am : 49,70(11)	Am isotopie	<0,5%	^{143}Nd : 2,5
	^{242}Am : 0,3673(6)	Pu isotopie	"	^{144}Nd : 2,1
	^{243}Am : 49,946(2)	Nd isotopie	"	^{145}Nd : 2,1
	présence de Cm	Cs isotopie	"	^{146}Nd : 2,0
		Cm isotopie	"	^{148}Nd : 1,3
		Nd/Am	<1%	^{150}Nd : 0,9
		Cs/Am	"	
		Pu/Am	"	
		Cm/Am	"	
		Np/Am	"	
	$^{242}\text{Cm}/^{238}\text{Pu}$	"		
	$^{244}\text{Cm}/^{240}\text{Pu}$	"		

Tableau 18 : Cibles ^{235}U et $^{241+243}\text{Am}$ des expériences PROFIL : abondances isotopiques initiales, objectifs analytiques et quantités théoriques de Nd formées

4.2.4.2. Procédures de séparation et préparation des échantillons

Avant d'analyser les échantillons et de déterminer leur composition isotopique en néodyme, il est indispensable de le séparer de la matrice et des autres produits de fission. Cette séparation est primordiale car les éléments présents peuvent soit gêner l'ionisation, soit interférer avec le néodyme (cas du Sm et du Ce).

Pour le combustible ALIX, une première séparation est réalisée sur une résine échangeuse d'ions de type AG1X4 (Bio-rad Laboratories) en milieu acide. Cette première étape permet de séparer la fraction contenant U et Pu des autres produits de fission contenant notamment les lanthanides [199]. Pour les combustibles issus du projet COFIT, cette première séparation est effectuée sur résine TRU-spec (Eichrom) [6] afin de séparer les éléments résiduels du boîtier, les fractions d'uranium et de plutonium et les produits de fission. Dans le cas particulier de la cible d'américium, une seconde séparation sur une résine de type AG1X10 (Bio-rad Laboratories) a été réalisée en milieu chlorhydrique afin de repurifier les lanthanides et actinides mineurs (Cm, Am).

A l'issue de ces premières séparations, une fraction pure contenant l'ensemble des produits de fission (notamment les lanthanides) et les actinides mineurs est récupérée. Cette fraction est ensuite séparée par Chromatographie en phase Liquide Haute Performance (HPLC) sur une colonne de type Luna qui contient une phase stationnaire de type SCX (Strong Cation eXchange, Phenomenex, USA) et en utilisant l'acide 2-hydroxy-2-methylbutyrique (HMB) comme éluant afin de complexer les lanthanides et permettre leur séparation [5]. Une description plus détaillée de cette séparation sera présentée dans le chapitre 6 où nous discuterons des différents paramètres analytiques et des blancs de chimie. Pour illustrer cette séparation, un chromatogramme présentant la séparation de l'ensemble des produits de fission d'un combustible irradié est présenté sur la Figure 51.

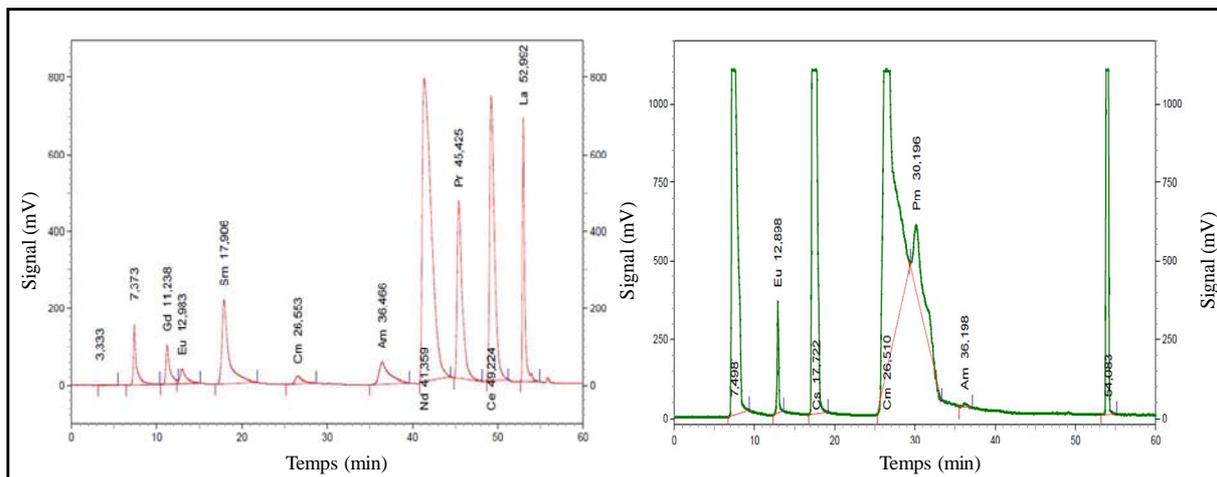


Figure 51 : Chromatogramme du combustible ALIX avec à gauche une détection UV et à droite une détection radiométrique. Les nombres indiqués à côté des éléments correspondent aux temps de rétention.

On peut noter que la fraction Nd étant élué en HMB, il est nécessaire avant son analyse en TIMS de reprendre cette fraction en HNO₃ concentré (en la portant à sec à 120 °C) afin de détruire les molécules organiques qui pourraient inhiber l'ionisation de l'élément lors de la mesure.

4.2.4.3. Démarche analytique

Pour toute analyse de combustible dans le laboratoire, deux aliquotes nommées A et B vont être prélevées dans la solution mère de combustible et chacune d'entre elles subira l'ensemble des étapes de séparation. Chaque fraction pure A et B après séparation sera analysée par spectrométrie de masse. Les résultats obtenus sur ces deux aliquotes vont être comparés entre eux. Leur écart relatif devra être inférieur à la valeur cible fixée par le laboratoire. Par exemple dans le cas de l'isotopie du Nd des combustibles irradiés les valeurs cibles sont fixées à 0,3%. Dans le cas d'un écart relatif supérieur, 2 aliquotes seront reprélevées et la procédure refaite entièrement.

Afin de réaliser une comparaison entre des analyses à 300 ng (quantités classiques déposées sur un filament) et des analyses à 2 ng, une partie de la fraction de Nd a servi pour la mise en œuvre de la procédure classique et une autre partie a été aliquotée et diluée en HNO₃ 0,5 M à une concentration d'environ 2 ng/μL. Un dosage de ces solutions a été réalisé en Q-ICPMS et à partir de ces solutions, 1 μL est déposé en boîte à gants sur des filaments latéraux de rhénium afin d'être analysé en TIMS.

Pour la cible Am, les deux aliquotes A et B ont été réalisées. L'aliquote A a bien été analysée en se basant sur des prises d'essai de néodyme pour la mise en œuvre de procédures standards (prise d'essai d'environ 300 ng). Pour la fraction B la prise d'essai s'est basée sur

une quantité de Nd de 15 ng et les analyses ont donc été réalisées avec des dépôts de 2 ng. Il s'agit du premier échantillon analysé en routine avec les procédures faibles quantités.

En raison des faibles quantités mises en jeu, des précautions supplémentaires doivent être prises afin d'éviter toute contamination des échantillons avec du néodyme naturel ou des échantillons irradiés. Par exemple, la présence de néodyme naturel avec des quantités supérieures à 2 pg (cible ^{235}U) et 3 pg (cible Am et combustible ALIX) pour les deux autres échantillons induirait un biais supérieur à 0,1% sur les isotopes d'intérêt, si le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ était demandé par les neutroniciens, ces valeurs seraient réduites à 0,01 pg, 0,015 pg et 0,1 pg pour respectivement les cibles ^{235}U , $^{241+243}\text{Am}$ et le combustible ALIX. Ainsi les boîtes à gants et les inserts contenant les filaments sont nettoyés avec précaution avant toutes analyses de faibles quantités et les filaments utilisés dans ce cas là sont aussi de plus haute pureté (99,999%). Afin de vérifier l'absence de néodyme ou d'éléments interférant aux masses du néodyme sur les filaments et dans les acides, plusieurs contrôles ont été effectués :

- des filaments ont été dissouts et analysés en Q-ICPMS. Aucune trace de néodyme n'a été observée (limite de détection < 10 ppt).
- des filaments sans dépôt et avec des dépôts d'acide de dissolution ont été chauffés et le signal émis aux masses d'intérêts a été enregistré sur Channeltron (Sur l'Isoprobe-T). Aucun pic n'a été observé aux masses du néodyme.

4.2.4.4. Résultats analytiques

Le Tableau 19 donne les résultats des mesures de l'isotopie du néodyme pour les isotopes d'intérêt du combustible ALIX ainsi que la valeur de référence obtenue pour 300 ng de matière. La dernière ligne du tableau exprime la différence relative entre les deux répliques. Le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ n'est pas indiqué car il ne présente aucun intérêt pour les calculs de neutronique. Une très bonne justesse (<0,2%) est observée entre les valeurs mesurées sur les faibles quantités et les valeurs de référence et sont cohérentes entre elles aux incertitudes près. Les différences relatives entre les deux aliquotes A et B sont très faibles ($\leq 0,13\%$) et inférieures à 0,3% sur tous les rapports isotopiques mesurés montrant ainsi la robustesse de la méthode. La reproductibilité varie entre 0,1 et 0,3 % sur la majorité des rapports isotopiques mesurés à l'exception du rapport $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. La reproductibilité obtenue sur la réplique A du rapport $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est plus élevée que celle obtenue sur la réplique B due à une valeur potentiellement aberrante. La valeur de la reproductibilité sur ce rapport est diminuée de moitié si celui-ci est filtré, la ramenant ainsi à 0,36%. Les valeurs de reproductibilité de ce rapport sont plus élevées que celles obtenues sur les autres rapports

mais fournissent des valeurs d'incertitudes acceptables pour les neutroniciens (cf. §4.2.4.1.). Les résultats finaux (moyenne A et B) sont cohérents avec la valeur de référence. Dans ce combustible, les incertitudes varient en général de 0,3% à 0,6% (excepté sur le rapport $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ cf. explication ci-dessus) et sont donc légèrement supérieures aux attentes des neutroniciens mais pourront être exploitées.

Référence (300 ng)	0,2748(7)	0,3414(5)	0,4997(10)	0,2278(5)	0,1154(4)
	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
Valeurs A (2 ng)	0,2748	0,3417	0,4996	0,2278	0,1156
σ (%)	0,12	0,18	0,14	0,20	0,73
justesse (%)	0,02	0,08	-0,02	0,03	0,20
n	5	5	5	5	5
Valeurs B (2 ng)	0,2750	0,3415	0,4999	0,2278	0,1154
σ (%)	0,10	0,24	0,11	0,14	0,37
justesse (%)	0,07	0,04	0,05	-0,002	0,07
n	4	4	5	5	5
dif. A et B (%)	0,06	-0,04	0,07	-0,03	-0,13
Moyenne A+ B	0,2749(9)	0,3416(20)	0,4998(18)	0,2278(11)	0,1155(19)

Tableau 19 : Rapports isotopiques de la fraction Nd du combustible ALIX.

Dans le cas de la cible ^{235}U , sur une première série de 11 échantillons (aliquotes A et B confondues) plus de 50 % des échantillons n'ont pas émis assez de signal pour pouvoir démarrer les analyses, c'est-à-dire que la condition de début d'analyse ($> 5 \times 10^{-14}$ A) n'a pas été validée. Deux expériences ont permis de démontrer que le HMB utilisé lors de la phase de séparation sur chromatographie n'avait pas été éliminé correctement inhibant l'ionisation du Nd. Ces fractions ont du être retraitées afin de mieux casser la molécule d'HMB, puis respectivement 6 et 5 mesures ont été réalisées sur les aliquotes A et B.

Le Tableau 20 représente les résultats obtenus pour les deux répliques A et B de la fraction Nd de la cible ^{235}U étudiée. Comme pour le combustible ALIX, seuls les rapports d'intérêts sont représentés. L'écart entre les aliquotes A et B est inférieur à 0,3% (valeurs fixées pour valider les résultats) et la justesse entre la valeur de référence et les moyennes obtenues est inférieure à 0,4% quel que soit le rapport isotopique observé. Ceci démontre la robustesse de la méthode et confirme ainsi le fait que cette procédure peut être appliquée en routine sur les combustibles au laboratoire. Sur l'aliquote A, les reproductibilités observées sont plus élevées (σ varie de 0,1 à 0,4%) que celles observées sur la réplique B ($\sigma < 0,1\%$ à l'exception sur rapport $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ $\sigma=0,3\%$) en raison de certaines valeurs potentiellement aberrantes qui ne peuvent pas être filtrées en raison d'un manque de mesures. Néanmoins les

incertitudes liées à ces mesures sont en accord aux attentes des neutroniciens (cf. 4.2.4.1) comme le montre les moyennes entre les deux aliquotes.

Référence (300 ng)	1,0719(30)	0,7051(14)	0,5662(16)	0,3143(9)	0,1261(5)
	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁶ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁸ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁵⁰ Nd/ ¹⁴⁴ Nd
Valeur A (2ng)	1,0702	0,7044	0,5659	0,3143	0,1266
σ (%)	0,15	0,09	0,26	0,18	0,37
Justesse (%)	-0,17	-0,10	-0,04	0,01	0,38
n	6	5	6	6	5
Valeur B (2 ng)	1,0717	0,7046	0,5659	0,3141	0,1262
σ (%)	0,02	0,02	0,04	0,05	0,31
Justesse (%)	-0,03	-0,08	-0,04	-0,05	0,03
n	5	5	5	5	5
dif. A et B (%)	0,14	0,02	0,002	-0,05	-0,35
Moyenne A+B	1,0709(32)	0,7045(13)	0,5659(30)	0,3142(12)	0,1264(12)

Tableau 20 : Rapports isotopiques du néodyme pour la cible ²³⁵U pour une quantité déposée de 2 ng

Ces deux combustibles permettent donc de valider les procédures mises au point dans ce chapitre sur des échantillons irradiés et procurent des résultats comparables aux résultats obtenus avec des méthodes d'analyse classiques aux incertitudes près. En termes d'incertitudes, celles généralement rendues sur les combustibles sont de l'ordre de 0,2 ou 0,3% (voir les deux tableaux précédents) et sont comparables, en général, à celles obtenues dans le cas des faibles quantités à l'exception du rapport ¹⁵⁰Nd/¹⁴⁴Nd qui donnent des reproductibilités un peu supérieures. Ces dernières sont en accord avec les attentes des neutroniciens (cf. 4.2.4.1.). Ces procédures sont donc applicables au laboratoire en considérant quelques contraintes de manipulations supplémentaires liées à l'analyse de faibles quantités (cf. 4.2.4.2).

Le premier échantillon sur lequel cette procédure a été appliquée est l'aliquote B de la cible ²⁴¹⁺²⁴³Am. Le Tableau 21 donne les résultats pour les deux aliquotes. Pour la réplique B, trois mesures ont été réalisées et seulement deux pour la réplique A, ce que signifie que les écarts-types ne sont pas statistiquement significatives et sont données donc à titre indicatives. L'avant-dernière ligne donne l'écart entre la valeur obtenue avec l'aliquote A et le B. Quel que soit l'isotope étudié, cet écart est inférieur à 0,2% et montre ainsi une très bonne cohérence, aux incertitudes près, entre les valeurs obtenues avec la procédure classique et celle pour les faibles quantités. La reproductibilité est aussi inférieure à 0,2% pour les tous rapports isotopiques de la fraction B à l'exception de celle du rapport ¹⁵⁰Nd/¹⁴⁴Nd qui est de 0,33%.

	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
Valeur A (300 ng)	1,1202	0,8472	0,7396	0,5166	0,3571
Ecart entre les 2 mesures (%)	0,01	0,009	0,05	0,11	0,16
n	2	2	2	2	2
Valeur B (2 ng)	1,1187	0,8459	0,7399	0,5161	0,3576
σ (%)	0,03	0,05	0,03	0,09	0,33
n	3	3	3	3	3
dif. A et B (%)	-0,14	-0,15	0,04	-0,09	-0,14
Moyenne A+B	1,1193(7)	0,8464(8)	0,7398(7)	0,5163(12)	0,3574(25)

Tableau 21 : Rapports isotopiques du néodyme sur les deux répliques de la cible $^{241+243}\text{Am}$

Les procédures mises au point au cours de ce travail, permettent d'analyser les différents types de combustibles issus des réacteurs nucléaires. Les premiers essais sur des combustibles irradiés ont permis d'analyser des quantités de 2 ng avec des niveaux d'incertitudes comparables à celles obtenues pour 300 ng. Ces procédures sont donc applicables au laboratoire et ont été appliquées pour la première fois sur une cible d'américium. Ainsi, outre l'aspect scientifique, ces nouvelles procédures procurent plusieurs avantages au niveau de la sécurité (moins d'exposition aux radiations) et de l'environnement (production de moins de déchets radioactifs). Elles impliquent aussi un gain de temps (ces procédures sont plus rapides) et ont un bénéfice économique (la gestion des déchets radioactifs étant très chère). Toutes ces raisons nous ont donc poussés à étendre encore plus loin la diminution des quantités et à étudier les potentialités d'un type de détecteurs récemment implantés sur l'Isoprobe-T, pour la mesure des faibles quantités de matière.

4.3. Consommation totale et réduction des quantités en utilisant les détecteurs de type Channeltron²⁶

Ce paragraphe vise à étudier les nouveaux détecteurs de type Channeltron implantés sur l'Isoprobe-T et leur potentialité pour l'analyse de faibles quantités. Des procédures en consommation totale seront testées, ce qui constitue un aspect novateur sur ce type de détecteurs. L'euprium a été choisi car il possède seulement deux isotopes à l'état naturel et un rapport proche de 1, ce qui le rend particulièrement intéressant pour des premiers développements sur les Channeltron. Dans cette étude, seuls les Channeltron notés L4 et L5, c'est-à-dire ceux plus proches physiquement de la cage axiale, ont été utilisés. Ils seront utilisés en mode statique ce qui nécessite la mise au point de procédure d'intercalibration.

²⁶ Cette partie des résultats a été soumise et acceptée dans *Int. J. Mass Spectrom.* sous le nom de « The use of Total Evaporation method using Channeltron electron multipliers by Thermal Ionization Mass Spectrometry for europium isotope ratio measurements on picogram sample amounts. » DOI : 10.1016/j.ijms.2011.09.014

4.3.1. Mise au point des procédures

4.3.1.1. Procédure de calibration des gains

La procédure de calibration des gains a été réalisée sur l'euporium (dépôt de 1µg qui permet de réaliser plusieurs calibrations) car, comme cela sera mis en évidence par la suite, les gains d'intercalibration sont dépendants de la masse. Le filament central est préalablement chauffé à 4,5 A en 10 minutes. Le faisceau d'ions $^{187}\text{Re}^+$ est focalisé en utilisant la cage de Faraday axiale et le courant traversant le filament ajusté de sorte obtenir un signal de $8,0 \times 10^{-13}$ A. Puis le courant traversant les filaments latéraux est progressivement augmenté de façon à détecter sur les Channeltron un signal d'environ 100 000 cps (soit un signal équivalent d'environ $1,6 \times 10^{-14}$ A sur une cage de Faraday) d'euporium et une focalisation est réalisée. La mesure des gains d'intercalibration, divisée en 4 blocs de 10 cycles pour un signal stable, se fait en multicollection dynamique sur 3 séquences de mesures (Tableau 22). Pour chaque isotope, le rapport des intensités mesurées sur chaque détecteur, corrigées des valeurs de l'intensité aux demi-masses, est alors calculé de manière à obtenir les valeurs des gains d'intercalibration pour chaque isotope :

$$G(i)_{Lx/Ly} = \frac{I(i)_{Lx}}{I(i)_{Ly}} \quad (4.1)$$

Où $G(i)_{Lx/Ly}$ est le gain entre les détecteurs Lx et Ly calculé sur l'isotope i, $I(i)_{Lx}$ et $I(i)_{Ly}$ sont les intensités collectées respectivement sur Lx et Ly.

Channeltron	L4	L5
Séquence 1	^{151}Eu	-
Séquence 2	^{153}Eu	^{151}Eu
Séquence 3	-	^{153}Eu

Tableau 22 : Séquences d'analyse utilisées pour la mesure des gains

4.3.1.2. Procédure de consommation totale sur Channeltron

Dans le cas des Channeltron, les trois phases décrites dans les paragraphes précédents sont modifiées. En effet afin d'éviter une perte non négligeable de signal, les filaments latéraux ne sont pas chauffés, lors de la phase de réglage. Seul le filament central est porté à 4,5 A puis le courant est ajusté de façon à obtenir un signal après focalisation de $0,080 \times 10^{-11}$ A sur le $^{187}\text{Re}^+$. Les filaments latéraux sont ensuite progressivement chauffés jusqu'à atteindre un courant de 5 000 cps sur Channeltron sur $^{153}\text{Eu}^+$. Un centrage de pic et une mesure des lignes de bases aux demi-masses commencent la phase d'acquisition. Lors de cette phase les

paramètres requis définissent une intensité seuil maximale de 100 000 cps sur $^{153}\text{Eu}^+$ avec un temps d'intégration de 5 s. L'acquisition sera stoppée lorsque les filaments latéraux atteindront 4 A et lorsque le signal instantané sur l'isotope ^{153}Eu passe en deçà de 5 000 cps. La phase d'arrêt est similaire à celle décrite précédemment pour les cages de Faraday.

4.3.2. Résultats

4.3.2.1. Gain d'intercalibration

Comme décrit dans la partie bibliographie (cf. Chapitre 2), les gains peuvent varier en fonction de la masse en raison de plusieurs phénomènes déjà décrits dans le chapitre 2. Plusieurs mesures de gains à différentes masses ont été réalisées sur les éléments suivants : K, Mo, Eu, Re, U. La Figure 52 est issue d'une de ces expériences et montre clairement une décroissance du gain L_4/L_5 en fonction du rapport masse sur charge. Cette décroissance est attribuée à l'efficacité propre de chaque détecteur qui dépend de la charge, de la masse mais aussi de la vitesse de l'ion ainsi que de son angle d'incidence [89]. La variation observée sur les gains est de 10% entre les masses 39 u et 235 u montrant ainsi une forte dépendance de ces derniers vis-à-vis du rapport masse sur charge. C'est pour cette raison que les gains d'intercalibration ont été mesurés sur les deux masses de l'euporium ^{151}Eu et ^{153}Eu . Cependant, aux incertitudes de mesures près, aucune variation significative n'a été observée entre ces deux masses, le gain moyenné sur les deux masses est alors calculé. La répétabilité sur ces mesures varie de 0,03 à 0,2%.

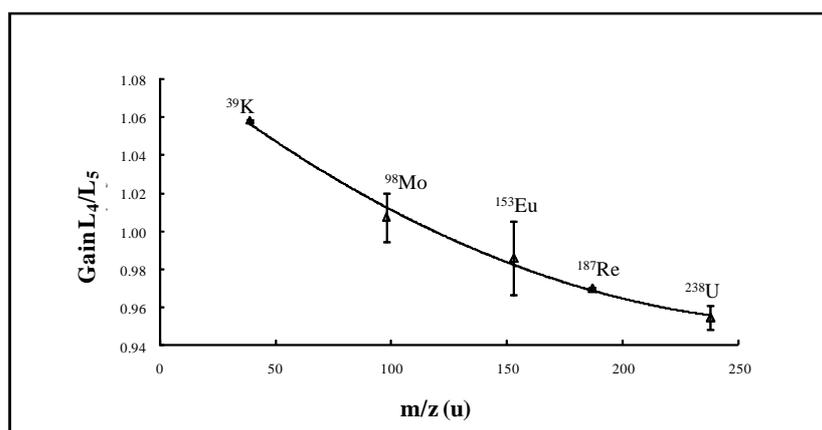


Figure 52 : Variation des gains d'intercalibration en fonction de la masse

Ces gains d'intercalibration ont aussi été mesurés avant et après les analyses pour tenir compte d'une potentielle variation due à une diminution de l'efficacité au cours du temps. En effet une variation des gains moyens de près de 10 % est observée, durant les 5 mois où les mesures ont été réalisées (Figure 53) confirmant ainsi une dépendance temporelle de l'efficacité des détecteurs.

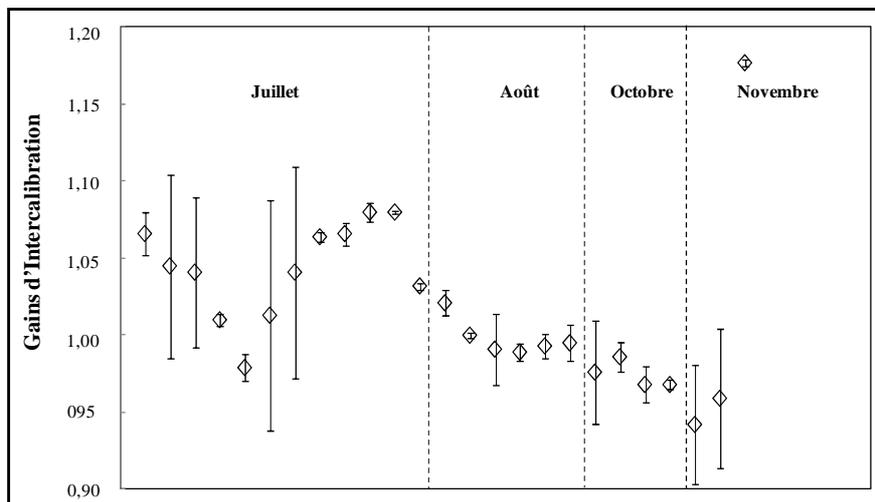


Figure 53 : Gains d'intercalibration mesurés sur une période de 5 mois.

Le gain résultant des expériences sera donc une moyenne des gains sur les deux isotopes mesurés avant et après l'analyse en consommation totale :

$$G = \frac{G(153)_{av} + G(153)_{ap} + G(151)_{av} + G(151)_{ap}}{4} \quad (4.2)$$

Où G est le gain moyen, $G(x)_{av}$ et $G(x)_{ap}$ les gains avant et après l'analyse sur l'isotope de masse x .

Afin de prendre en compte toutes ces variations lors de la détermination de l'incertitude ($k=1$), la différence relative entre la mesure des gains avant et après l'analyse est calculée selon l'équation (4.3) :

$$\Delta G = \frac{(G_{av} - G_{ap})}{G} \quad (4.3)$$

Où G représente le gain moyen G_{av} et G_{ap} les gains moyens avant et après l'analyse. Le gain et les incertitudes associées sont donnés dans l'annexe F.

L'incertitude finale sera une combinaison de la répétabilité interne des mesures et de cette expression de la différence relative des gains avant et après la mesure.

4.3.2.2. Consommation totale

Plusieurs mesures ont été effectuées pour des quantités variant de 100 pg à 1 pg dans le but d'étendre la gamme des quantités analysables vers de plus faibles quantités suite aux mesures effectuées sur les cages de Faraday (cf. § 4.2.3.2). A 100 pg, les durées d'analyse étaient trop importantes et seuls les résultats obtenus pour des quantités allant de 50 pg à 1 pg seront analysés dans le détail. La même procédure décrite précédemment a été utilisée pour les échantillons quelle que soit la quantité déposée sur le filament.

Les profils d'analyses sont comparables en général à ceux obtenus sur les cages de Faraday à l'exception des profils obtenus pour les quantités extrêmement faibles (10 pg- 1 pg) qui ont l'allure de signaux transitoires (Figure 54). Une pré-émission d'ions est en généralement observée sur une majorité de profils. Elle peut s'expliquer par le fait que le filament central produise suffisamment d'énergie pour évaporer et ioniser de façon partielle le dépôt présent sur le filament latéral.

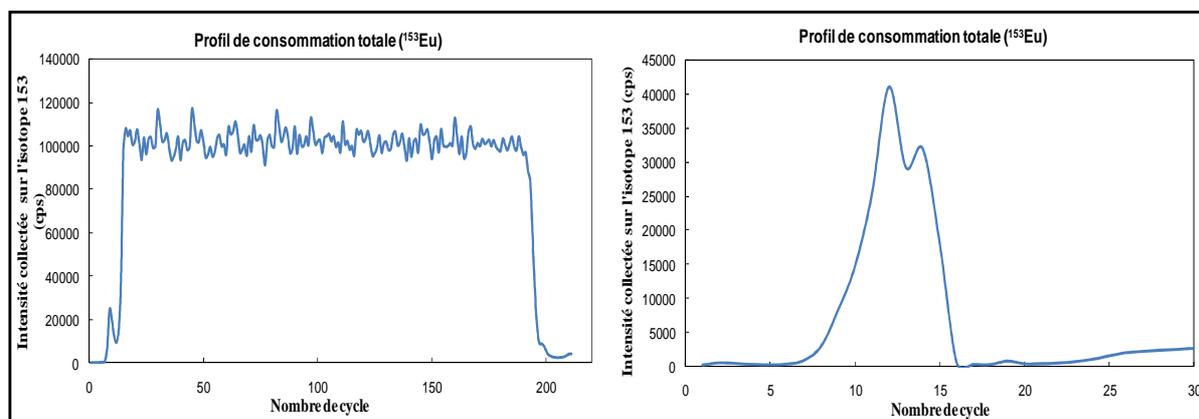


Figure 54 : Profils de consommation obtenus sur les Channeltron : à gauche un profil dit classique, à droite un profil obtenu à 5 pg

Le tableau F en annexe donne les résultats pour les quantités allant de 50 pg à 1 pg. Les données sont classées en fonction du signal collecté sur l'isotope ^{153}Eu ($>10^7$ cps, entre 10^6 et 10^7 cps et $<10^6$ cps). Les gains et leurs incertitudes, les valeurs brutes et corrigées des gains sont indiquées dans ce tableau ainsi que les incertitudes sur la valeur brute, évaluées en appliquant une statistique de comptage (\sqrt{N}/N où N représente le nombre d'ions collectés) et les incertitudes des valeurs corrigées du gain. Ces dernières sont données comme une combinaison de l'incertitude sur les gains et de l'incertitude sur la statistique de comptage. Comme le montre ces valeurs, l'incertitude calculée sur les gains est celle qui a le plus de poids dans le budget global des incertitudes.

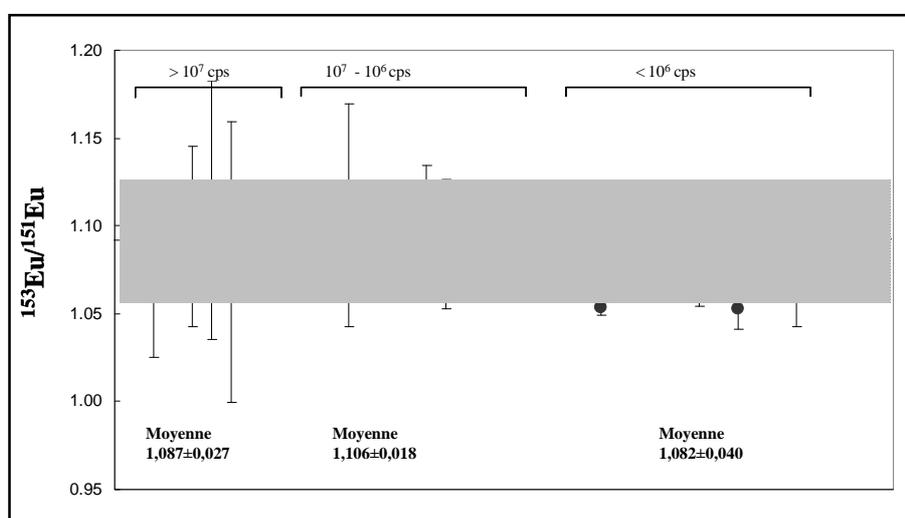


Figure 55 : Résultats obtenus pour l'analyse isotopique de l'euprémium classés en fonction du signal collecté sur l'isotope majoritaire

Les valeurs et leurs incertitudes ($k=1$) sont représentées sur la Figure 55 ci-dessus pour chaque mesure, les points non remplis illustrent les moyennes pour chaque catégorie avec leurs incertitudes associés à $k = 1$. La ligne en pointillée représente la valeur moyenne et l'aire grisée représente le domaine d'incertitudes associé. La moyenne obtenue pour chaque catégorie est cohérente avec la valeur de référence ($^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}=1,0927 \pm 0,0011$) mesurée sur les cages de Faraday à 50 ng, avec une justesse variant de 0,5% à 1,2%. Les incertitudes (combinaison de l'incertitude de comptage et de l'incertitude des gains) varient de quelques pour mille à quelques pour cents en raison de la grande variabilité des gains avant et après analyses qui est le facteur limitant de la méthode. Les résultats donnent ainsi une moyenne globale sur l'ensemble des 25 mesures de $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}=1,0920$ ($\sigma = 1,65\%$) totalement en accord avec la valeur de référence aux incertitudes près.

Deux mesures supplémentaires à 500 fg ont été réalisées donnant une valeur moyenne de $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}=1,0882$ ($\sigma = 3,48\%$). Cette valeur moyenne est en accord avec la valeur de référence ($j=-0,4\%$) et donne un aperçu des potentialités de la méthode si celle-ci était adaptée à d'encore plus faibles quantités. Dans ce cas précis où seules 2 mesures sont réalisées, la reproductibilité est non significative.

Les Channeltron permettent de réduire d'un facteur 1 000 voire plus les quantités déposées sur les filaments par rapport aux cages de Faraday ouvrant ainsi de nouveaux horizons pour l'analyse de produits de fissions issus de combustibles irradiés. Néanmoins, l'utilisation de ce type de détecteur avec un mode d'acquisition en consommation totale conduisent à une augmentation de l'incertitude globale due à :

- i) une augmentation de la statistique de comptage,
- ii) des gains d'intercalibration qui ne sont pas constants et qui peuvent avoir des incertitudes pouvant atteindre plusieurs pourcents dans un court intervalle de temps.

4.4. Consommation totale utilisant l'électrode de Daly et cages de Faraday

A travers cette étude, des analyses de consommation totale ont été réalisées en utilisant simultanément deux types de détecteurs différents : les cages de Faraday et l'Electrode de Daly. L'objectif est de connaître les potentialités de cette technique pour la mesure directe de rapports isotopiques composés d'un isotope très peu abondant et d'un isotope très abondant dans le cas où la quantité d'échantillon disponible est limitée. Seul le rapport $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ du standard isotopique NBS SRM U010 a été mesuré (dépôt de 50 ng). Comme précédemment

pour les mesures interchanneltron, aucune procédure automatisée n'existe pour la mesure des gains entre les détecteurs, le standard isotopique d'uranium (NBS SRM U500) (Annexe A) a permis une détermination des gains d'intercalibration par mesure de l'isotope ^{235}U alternativement sur la cage de Faraday et sur l'électrode de Daly. Les gains sur l'électrode de Daly sont déterminés avant et après analyses et peuvent varier de quelques pour cents (maximum 3 %). La procédure en consommation permet la mesure de l'isotope mineur (^{236}U) sur l'électrode de Daly et l'isotope majoritaire sur la cage de Faraday H1. L'intensité de courant cible pour l' ^{238}U a été fixée comme une consommation totale dite classique à 10^{-11} A.

Le Tableau 23 ci-dessous donne les résultats de ces expériences pour le standard NBS SRM U010. Sur les 11 mesures initialement effectuées, une seule mesure a été jugée aberrante (filtre à 2σ confirmé par un test de Grubbs²⁷). L'écart type de ces 10 mesures est évalué à 2,35%. Les valeurs individuelles donnent des justesses allant jusqu'à 4%. Le résultat final est en accord aux incertitudes près avec la valeur de référence du rapport $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ de ce standard isotopique. Cette procédure analytique montre une nouvelle fois que la variation des gains (ici Faraday/Daly) est le facteur limitant pour obtenir de meilleures reproductibilités sur ce rapport isotopique.

$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$		
Non Corrigé	Corrigé du gain	Justesse (%)
0,0000735	0,0000735	-2,99
0,0000707	0,0000677	1,63
0,0000713	0,0000695	0,98
0,0000728	0,0000719	-4,45
0,0000704	0,0000686	0,28
0,0000714	0,0000695	-1,05
0,0000708	0,0000686	0,31
0,0000710	0,0000684	0,61
0,0000697	0,0000666	3,21
0,0000693	0,0000672	2,35
Référence	0,0000688(7)	
Moyenne	0,0000689	0,1
Ecart-type (%)	2,35	

Tableau 23 : Rapport $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ du standard NBS SRM U010 en consommation totale en utilisant l'Electrode de Daly et une cage de Faraday

Cette première application de la technique de consommation totale en utilisant 2 types de détecteurs différents montrent la potentialité de ce mode d'acquisition. Les résultats obtenus sont cohérents aux incertitudes près avec la valeur de référence. Une des limitations majeures de la mesure en utilisant les multiplicateurs d'électrons en général (électrode de Daly ou Channeltron) apparaît très clairement : les incertitudes de mesures élevées liées à la variation des gains au cours du temps. Elles pourraient, cependant, être évitées en effectuant

²⁷ Test statistique qui permet de vérifier si une valeur douteuse est aberrante ou pas. Il est basé sur le calcul de la somme des carrés de la différence entre des mesures et la valeur moyenne des mesures.

des mesures en multicollektion dynamique. Mais cette possibilité n'a pas été discutée dans le cadre de cette thèse et devra être étudiée par la suite.

4.5. Potentialités de la consommation totale pour l'obtention de valeurs de référence pour Er, Yb et Dy

Au travers les études précédentes, les potentialités de la procédure de consommation totale ont été étudiées pour la mesure des faibles signaux que ce soit les faibles quantités de matière déposées sur le filament ou la mesure directe d'un isotope faiblement abondant. Auparavant cette technique spécifique d'acquisition avait été utilisée en raison de sa propriété principale de minimiser les phénomènes de fractionnement isotopique. Ainsi des travaux réalisés par le passé au LANIE [68] ont permis d'obtenir des valeurs, qui font office de plus en plus de référence [69, 200-202], en combinant la consommation totale avec des méthodes par acquisitions successives en multicollektion statique. Cette recherche de valeurs de références est majeure dans le domaine du nucléaire en raison de l'impossibilité de corriger en interne le fractionnement isotopique en TIMS. Au travers de cette étude, un peu annexe par rapport aux objectifs fixés dans cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement aux rapports isotopiques impliquant des isotopes faiblement abondants de l'Er, de l'Yb et du Dy.

4.5.1. Démarche analytique

Une démarche analytique comparable à celle de Dubois et al. [68] a donc été adoptée. Tous les rapports isotopiques de l'élément sont tout d'abord déterminés en consommation totale. Puis un rapport isotopique est choisi pour être utilisé comme rapport de normalisation sur les données brutes des autres rapports isotopiques obtenus en multicollektion statique. Ce choix est fait en fonction essentiellement de deux critères : 1) l'absence de potentielles interférences isobariques pour les deux isotopes mesurés, 2) l'incertitude calculée sur le rapport doit être la plus faible possible.

La procédure en consommation totale est construite sur la base des procédures de consommations totales classiques réalisées au laboratoire (quantité déposée 50 ng, seuil d'intensité 10^{-11} A, conditions de fin d'analyse 4,5 A sur les filaments latéraux, 5×10^{-14} A de signal collecté). Ces procédures ont été mises en œuvre sur les deux instruments du laboratoire afin de valider les résultats obtenus. Ce point représente une nouveauté par rapport à l'étude de Dubois et al. [68].

Les analyses en multicollektion statique ont été mises en place, quant à elles, uniquement sur l'Isoprobe-T pour des quantités de matière déposées sur filament de 2 µg pour chaque lanthanide étudié. La procédure a été construite en plusieurs étapes permettant une montée progressive en température des filaments latéraux jusqu'à atteindre une température suffisante pour mesurer un signal total de $3,5 \times 10^{-11}$ A sur l'élément étudié. Entre chaque étape, des acquisitions sont réalisées afin d'être en mesure d'observer l'évolution du fractionnement isotopique. Les rapports finaux sont corrigés du fractionnement isotopique en utilisant une loi linéaire.

Préalablement à cette étude :

- des analyses qualitatives ont été effectuées sur les filaments vierges démontrant l'absence d'impuretés pouvant générer des interférences aux masses analysées.
- Des analyses qualitatives des solutions de références utilisées (Er, Yb, Dy, Spex Certiprep) en Q-ICPMS ne montrent la présence d'aucune interférence isobarique.
- Les taux d'oxydes pour chaque élément ont été évalués. Seul le dysprosium et l'erbium peuvent former des espèces oxydées. Le taux d'oxyde est de 0,006 et 0,01% respectivement pour le dysprosium et l'erbium pour un signal collecté de 7×10^{-11} A.

4.5.2. Résultats des analyses en consommation totale

Pour chaque élément le rendement d'ionisation a été évalué à partir des valeurs mesurées sur l'Isoprobe-T. Pour les différentes terres rares étudiées dans ce paragraphe le signal collecté pour les analyses en consommation totale, les rendements d'ionisation minimum et maximum et la valeur moyenne du rendement d'ionisation sont données dans le Tableau 24 ci-dessous.

	Dysprosium		Erbium		Ytterbium	
	Signal collecté (V)	n^+/n^0 (%)	Signal collecté (V)	n^+/n^0 (%)	Signal collecté (V)	n^+/n^0 (%)
Minimum	6,43	0,0038	2,31	0,0012	2,06	0,0012
Maximum	99,45	0,0593	67,24	0,0348	46,17	0,0330
Moyenne		0,0206		0,0106		0,0103

Tableau 24 : Signal collecté et rendement d'ionisation pour chaque élément étudié

Le rendement d'ionisation est très faible pour chacun des éléments étudiés (<0,1%). Néanmoins, il est intéressant de noter que ces valeurs suivent les valeurs données dans le chapitre 1 du potentiel d'ionisation de ces éléments (Dy : 5,94 eV, Yb : 6,25 eV et Er : 6,10

eV). En effet, plus cette valeur du potentiel d'ionisation va être élevée plus le rendement sera faible en accord avec la relation de Saha-Langmuir (Chapitre 1).

Les résultats de l'ensemble des analyses sont donnés en annexe G. Pour chaque élément, 10 à 11 mesures ont été effectuées. Des filtres statistiques ont été successivement appliqués afin de supprimer les valeurs aberrantes. Les valeurs en rouge dans ce tableau, sont les valeurs qui ont été retenues afin de corriger du fractionnement isotopique.

De cette série de résultats obtenus en consommation totale, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- les instruments présentent entre eux une bonne cohérence au niveau des rapports isotopiques obtenus. En effet l'écart entre la valeur moyenne obtenue sur le Sector 54 et l'Isoprobe-T est généralement de l'ordre de quelques pour dix mille. Seuls les rapports mesurés sur les isotopes les moins abondants présentent des écarts plus importants allant de 0,02% à 1,8% (valeurs obtenues pour les rapports $^{170}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$ et $^{158}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$). La valeur obtenue pour le rapport $^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$ mesuré sur le Sector 54, présente un écart important avec la valeur mesurée sur l'Isoprobe-T. Sa reproductibilité est aussi élevée pour un rapport de cet ordre de grandeur. Il semblerait donc qu'un problème imputable à la procédure ou à l'instrument soit à l'origine de ce biais. A ce jour, aucune d'explication n'a été trouvée sur cette observation.

- les résultats obtenus présentés dans l'annexe G, montrent toute la force des procédures de consommation totale mises en place pour l'obtention de rapports isotopiques compris entre 0,1 et 10. En effet pour cette gamme de rapports l'écart-type mesuré est inférieur à 0,1%. Cette reproductibilité est liée au signal collecté qui est sur tous les isotopes supérieurs à 1×10^{-11} A.

- ce même tableau met aussi en évidence une des faiblesses de ces procédures : la mesure des faibles signaux. En effet, en raison du peu de signal collecté, les reproductibilités peuvent atteindre des valeurs allant jusqu'à 4,4% ($^{158}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$). Pour améliorer la reproductibilité : des quantités plus importantes auraient du être déposées en adaptant les procédures. Les rapports impliquant les isotopes les plus faiblement abondants seront obtenus par des procédures en multistatistiques.

- ces données nous permettent de définir trois rapports de normalisation qui seront utilisés par la suite :

$$^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er} = 0,68286(5),$$

$$^{176}\text{Yb}/^{174}\text{Yb} = 0,40160(9),$$

$$^{161}\text{Dy}/^{163}\text{Dy} = 0,762022(12).$$

Afin d'obtenir des valeurs de référence sur les autres rapports, des mesures multistatistiques sont alors réalisées et les résultats seront corrigés du fractionnement isotopique en utilisant les trois rapports exprimés ci-dessus et une loi linéaire (Chapitre 1).

Pour l'erbium cette valeur est cohérente avec les valeurs publiées [203-206] (écart inférieur à 2 ‰) et les valeurs représentatives de l'isotopie naturelle recommandées par l'IUPAC (écart de 0,04‰) [207] (Annexe C). Pour le dysprosium, les écarts entre la valeur mesurée du rapport $^{161}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$ et celles trouvées dans la littérature [207-211] sont de l'ordre de 0,2% et sont donc cohérentes aux incertitudes près. Pour l'ytterbium, la valeur obtenue est en accord avec toutes les valeurs référencées avant 2006 [206, 212-214] mais depuis De Laeter et al. ont proposé de nouvelles valeurs et celles-ci, acceptées par l'IUPAC, [207, 215] mettent en évidence des écarts de 1 % sur le rapport $^{176}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$. En effet, De Laeter et al. définissent un facteur de fractionnement de 0,5% par unité de masse sur la base de valeurs connues de mélanges de solutions enrichies. Cette valeur de fractionnement est très élevée par rapport aux expériences réalisées sur l'Isoprobe-T. Cette différence explique l'écart de 1% entre les deux valeurs du rapport isotopique.

4.5.3. Résultats en multicollektion statique et Synthèse

Les résultats obtenus sur l'Isoprobe-T en utilisant ce mode d'acquisition sont données en Annexe H. Comme précédemment 10-11 mesures ont été effectuées pour chaque élément et des filtres statistiques ont permis de supprimer les valeurs aberrantes. L'évolution du fractionnement pour chaque rapport isotopique a été contrôlée pour chaque analyse et aucun comportement ne respectant pas les lois de fractionnement n'a été observé. Le facteur de fractionnement isotopique a été calculé à partir des rapports de normalisation déterminés dans le paragraphe précédent. Ces valeurs varient de quelques pour dix mille par unité de masse à au maximum, 2‰ par unité de masse. Cette correction de fractionnement permet d'augmenter la reproductibilité sur une majorité de rapports isotopiques par rapport aux valeurs non corrigées. En effet, les reproductibilités obtenues après normalisation vont être divisées par un facteur variant de 6 à 20 par rapport aux valeurs avant correction. Sur le dysprosium, le gain sur la reproductibilité est moins important que sur les deux autres éléments. La cause de cette différence de comportement n'a pas été identifiée.

En comparant les valeurs des rapports isotopiques compris entre 0,1 et 10 obtenus en multistatistiques et en consommation totale, des écarts très faibles sont observés (généralement <0,05% à l'exception du rapport $^{164}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$ où l'écart entre les deux valeurs atteint 0,1%).

Sur les autres rapports isotopiques, en multi-collection statique, la reproductibilité des mesures est meilleure que celle mesurée en consommation totale en raison des plus fortes valeurs de signaux collectés.

L'IUPAC donne régulièrement des tables qui proposent des valeurs d'abondances isotopiques naturelles. La détermination de ces valeurs dans le cas des trois lanthanides repose sur le même principe [203, 209, 215]. Il s'agit de disposer de deux traceurs enrichis en deux isotopes dont la concentration est parfaitement connue. Des mélanges des traceurs sont alors réalisés et les isotopies des mélanges mais aussi des solutions mères sont mesurés par TIMS. A partir de ces données, un coefficient de fractionnement est déterminé et sera appliqué par la suite sur les isotopies des échantillons naturels quantifiés en TIMS par la même procédure. Les écarts entre les valeurs IUPAC et les nôtres sont relativement importants dans le cas de l'ytterbium pour la même raison que celle évoquée dans le paragraphe précédent. Il semble confirmer un problème de fractionnement (dans un cas ou dans l'autre) car celui-ci augmente lorsque ΔM augmente (entre les masses 170 et 174 u, il augmente d'environ 0,5 par unité de masse). Pour les deux autres éléments, l'écart entre les valeurs de l'IUPAC et nos valeurs est $< 0,3\%$ pour les rapports compris entre 0,1 et 10 montrant un bon accord entre les différentes valeurs. Pour les rapports les plus faibles, il reste $< 1\%$ à l'exception du rapport $^{156}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$.

Le but de ces manipulations étant d'établir pour le laboratoire des valeurs de références, les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 25 pour tous les rapports. Les incertitudes ont été obtenues en prenant en compte la reproductibilité des mesures et l'incertitude de la valeur de normalisation pour les rapports obtenus en multistatistique.

Erbium			Ytterbium			Dysprosium		
	Valeurs	Incertitudes		Valeurs	Incertitudes		Valeurs	Incertitudes
$^{162}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	0,004122	0,00003	$^{168}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	0,00405	0,00006	$^{156}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	0,002194	0,000020
$^{164}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	0,04785	0,00037	$^{170}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	0,09517	0,00008	$^{158}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	0,003822	0,000033
$^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	0,68286	0,00014	$^{171}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	0,44706	0,00036	$^{160}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	0,09409	0,00036
$^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	0,80558	0,00020	$^{172}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	0,68436	0,00054	$^{161}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	0,76022	0,00030
$^{170}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	0,44548	0,00027	$^{173}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	0,50547	0,00040	$^{162}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	1,02439	0,00043
			$^{176}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	0,40160	0,00032	$^{164}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	1,1328	0,0013

Tableau 25 : Valeurs de références obtenues pour Dy, Yb, Er et leurs incertitudes associées.

Ainsi dans ce paragraphe, des valeurs de références ont été établies pour différentes terres rares. Ces mesures ont aussi mis en évidence les limitations de la consommation totale pour des isotopes faiblement abondants. En effet les incertitudes obtenues sur ces isotopes peuvent atteindre plusieurs pourcent en utilisant cette technique.

4.6. Conclusion

L'objectif premier de la thèse qui était le développement des nouvelles méthodes analytiques pour la mesure de faibles quantités de matière a été atteint pour deux éléments étudiés dans le domaine du nucléaire : le néodyme et l'euporium. En effet, ces méthodes spécifiques en consommation totale ont permis de diminuer d'un facteur 150 par rapport aux analyses conventionnelles utilisées au laboratoire et d'un facteur 25 par rapport aux analyses en consommation totale classique, les quantités analysables sur l'euporium et sur le néodyme. Ces premiers résultats sur les combustibles ont montrés que les valeurs sont non seulement en accord avec les valeurs de référence mais que les incertitudes obtenues sont en accord avec les attentes des neutroniciens sur l'isotopie du néodyme. Ces méthodes sont donc désormais applicables au laboratoire.

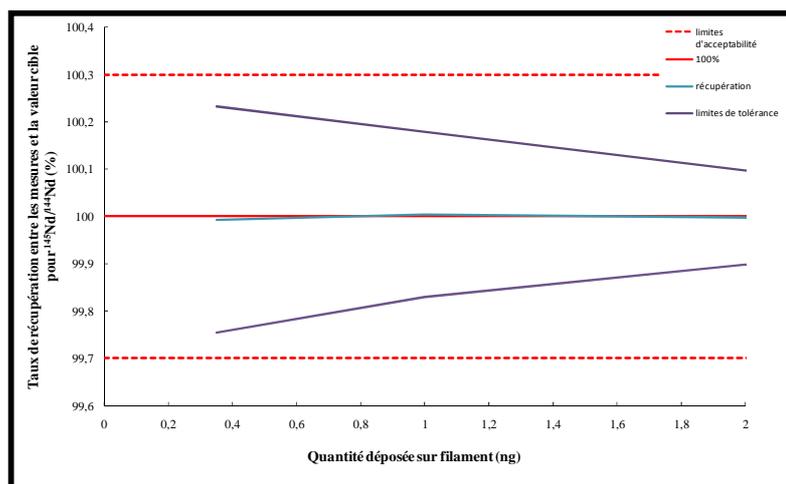
Au regard de ces résultats très encourageants, la procédure a été transposée et adaptée aux Channeltron implantés sur l'Isoprobe-T pour montrer leurs potentialités pour l'analyse de faibles quantités. Ces expériences ont permis de réduire les quantités déposées d'euporium jusqu'à 500 fg ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications. En revanche, ces expériences ont mis en évidence que les incertitudes obtenues sur ces détecteurs sont beaucoup plus importantes en raison d'une part à l'augmentation de l'incertitude liée à la statistique de comptage mais aussi d'autre part à la mesure non automatisée des gains d'intercalibration. Cette incertitude liée à la mesure des gains a été également observée, dans une étude consacrée à la mesure directe d'isotopes peu abondants en utilisant l'électrode de Daly et une cage de Faraday avec des procédures en consommation totale.

Enfin la dernière partie de ce chapitre a montré une autre application de la consommation totale : l'obtention de valeurs de référence. Ces travaux ont permis de définir des valeurs de références pour le laboratoire sur trois lanthanides d'intérêts : l'erbium, le dysprosium et l'ytterbium.

Dans ce chapitre et le précédent, de nombreuses données de consommation totale ont été obtenues et forment une base de données assez conséquente. Elle présente une source d'informations qui peut être utilisé sous des aspects plus statistiques ou plus théoriques afin de valider les méthodes et les mesures sur le plan statistique et de comprendre les phénomènes de fractionnements qui se produisent dans la source à thermo-ionisation. Ces différents aspects seront abordés dans le chapitre qui suit.

Chapitre 5 :

Traitement des données obtenues en consommation totale



Profil d'exactitude

5.1. Introduction

Afin de mettre au point les différents développements présentés dans les chapitres précédents, de nombreuses expériences ont été nécessaires. Elles ont permis d'acquérir un nombre considérable de données concernant l'analyse isotopique par la technique de consommation totale pour des applications sur de faibles quantités de matière. L'analyse isotopique nécessite une analyse fine de chaque fichier d'acquisition. Cette analyse permet de mettre en évidence des phénomènes physiques se produisant durant l'analyse (phénomène de fractionnement isotopique, détection de la présence d'interférences isobariques...) et est indispensable avant toute émission d'un rapport d'analyse.

Les objectifs de cette partie qui concernent le traitement des données sont multiples : validation statistique des méthodes, contrôle régulier de l'instrument, amélioration de la justesse et de la reproductibilité des mesures isotopiques, compréhension des phénomènes liés à l'évaporation. La première partie de ce chapitre se consacrera donc à présenter des outils statistiques qui ont permis de contrôler et de valider les développements analytiques qui ont été réalisés dans le chapitre précédent sur les mesures de faibles quantités pour la mesure isotopique du néodyme. Ces outils font partie d'une démarche qualité dans lequel le laboratoire est impliqué afin de répondre aux exigences de ces clients. Dans une seconde partie, nous reviendrons sur les données acquises dans les chapitres 3 et 4. L'objectif recherché est de se départir de certains artefacts de mesures pouvant affecter les résultats finaux. Enfin dans une dernière partie, nous étudierons les données sous un angle plus théorique, en comparant nos données au modèle de la loi de Rayleigh qui décrit le phénomène de fractionnement isotopique.

5.2. Assurance qualité : profils d'exactitude et autres contrôles

Dans les études précédentes (cf. Chapitres 3 et 4), les mesures réalisées, ont permis d'acquérir des données qui, dans cette partie, vont être utilisées pour établir des outils statistiques afin non seulement d'assurer un contrôle continu de l'instrument, mais aussi de confirmer que les méthodes développées dans le chapitre précédent sont valides vis-à-vis de l'utilisation qui en est faite. Ces différents outils seront présentés brièvement dans les paragraphes qui suivent.

5.2.1. Un outil de validation de méthode : les profils d'exactitude.

Au cours des chapitres précédents, des méthodes analytiques ont été développées afin de diminuer les quantités analysables. Ces procédures ont ensuite été validées en utilisant des solutions naturelles puis des échantillons réels en se basant sur la reproductibilité et la justesse des données obtenues. Or ces procédures peuvent être validées par une méthode beaucoup plus rigoureuse statistiquement parlant. Le profil d'exactitude est, en effet un outil permettant de vérifier la validité d'une méthode analytique. Il est basé sur la détermination de l'exactitude, somme de la justesse et de la fidélité²⁸, et il sera appliqué dans notre cas à la validation d'une méthode pour différentes quantités déposées sur le filament. Les différentes définitions données de ce chapitre sont issues des publications [216-218].

A partir des acquisitions réalisées sur les solutions naturelles, un profil d'exactitude a été créé en suivant la méthode prescrite par de nombreuses publications [216, 219-221]. Les calculs étant détaillés dans ces publications, ils ne seront pas repris dans cette partie. Le principe de construction repose sur la détermination de la répétabilité intrajours et la reproductibilité interjours. Il faudrait donc en théorie afin de construire un tel graphique un nombre conséquent de mesures dans la journée (4 ou 5 mesures) et un nombre de journées important (4 ou 5 jours) pour chaque quantité déposée. Or dans notre cas, ces profils ne sont pas réalisés dans les conditions optimales (nombre de mesures intrajours insuffisant, nombre de jours différent entre les différentes quantités...). De plus, dans cette étude, différents standards ont été utilisés apportant une autre limitation à la construction du profil. Nous nous sommes donc intéressés à un rapport invariant dans la nature : le rapport $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour réaliser ces profils d'exactitude.

Les mesures effectuées pour des quantités de 350 pg, 1 et 2 ng ont permis, de construire le profil d'exactitude représenté sur la Figure 56. La valeur cible à atteindre pour le rapport illustré ci-dessous ($^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) est la valeur donnée par Dubois et al. [68]. L'axe des ordonnées représente le taux récupération²⁹ (exprimée en %). La limite d'acceptabilité³⁰ a été choisie à 0,3% en accord avec les incertitudes souhaitées par les neutroniciens et l'intervalle de tolérance³¹ a été pris de manière aléatoire à 80%. On peut observer sur la figure ci-dessous (Figure 56) que le biais à la valeur cible reste très faible quelle que soit la quantité déposée sur

²⁸ Étroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées.

²⁹ Moyenne des rapports mesurés / rapport cible (ici valeur de Dubois et al.).

³⁰ Écart maximal acceptable entre la valeur assignée par la méthode de référence et un résultat obtenu par la méthode alternative.

³¹ Intervalle qui contient une certaine proportion de résultats futurs (ici 80%). A ne pas confondre avec l'intervalle de confiance qui décrit la dispersion des résultats autour d'un paramètre.

le filament. En effet, sur la Figure 56, le taux de récupération est toujours très proche des 100%. En revanche, la fidélité diminue lorsque la quantité déposée diminue en adéquation avec la diminution des signaux collectés.

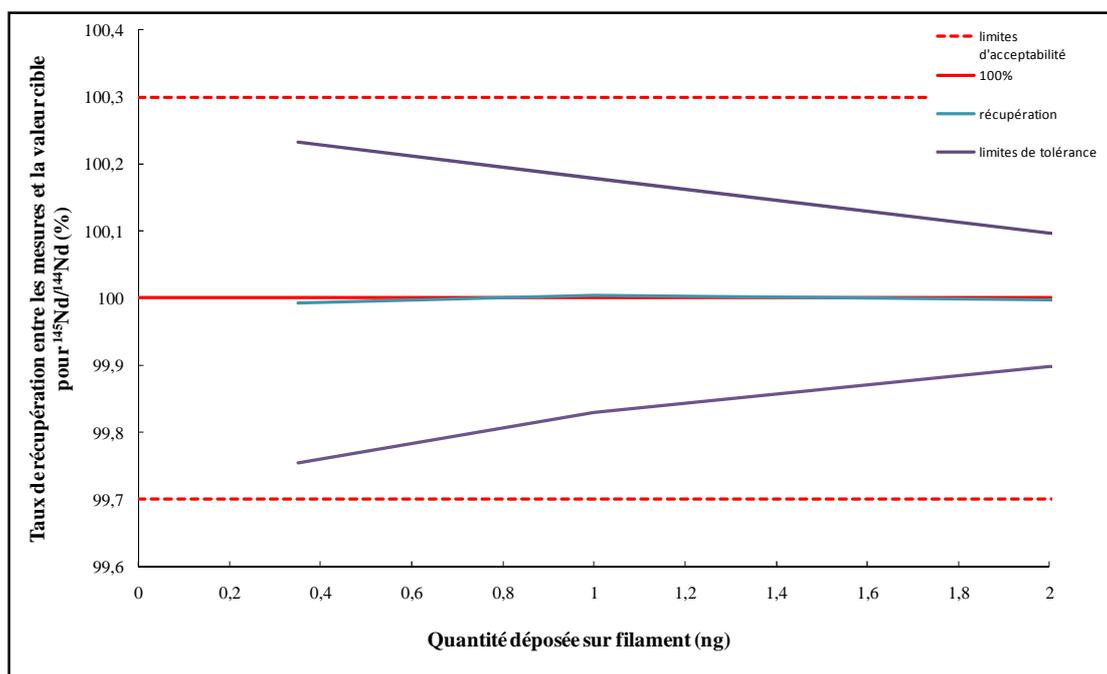


Figure 56 : Profil d'exactitude pour la méthode d'analyse de faibles quantités en consommation totale développée dans cette étude.

Ce profil montre donc clairement que la méthode pour les faibles quantités est valide sur l'intervalle pour lequel elle a été utilisée (350 pg- 2 ng) pour un niveau de tolérance de 80% si un intervalle d'acceptabilité de 0,3% est considéré. Concrètement cela signifie que plus de 80 % des mesures seront incluses dans un intervalle d'acceptabilité en adéquation avec les besoins des neutroniciens. Ce profil d'exactitude confirme aussi le choix qui a été fait de réaliser les analyses de combustibles à 2 ng. En effet, à cette quantité-ci plus de 80% des mesures seront en deçà du seuil d'acceptabilité (fixé à 0,3%) et posséderont une incertitude d'environ 1%.

5.2.2. Contrôle des mesures : Cartes de contrôle

La carte de contrôle est un outil statistique de maîtrise et de contrôle de l'analyse. C'est une représentation graphique des analyses réalisées sur des échantillons dit de « contrôle ». Ces échantillons de contrôle peuvent être soit des standards soit des échantillons, analysés régulièrement et qui possèdent une valeur de référence. Une carte de contrôle est construite sur la base d'une valeur de référence certifiée ou d'une valeur moyenne obtenue dans le laboratoire. A cette valeur de référence est associée un seuil de surveillance (en général 2σ) et un seuil de rejet (3σ).

La Figure 57 présente la carte de contrôle sur le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour des quantités déposées de 50 ng sur le standard JNdi-1. La valeur de référence représentée ici est issue d'une série de mesures précédentes réalisées sur ce standard. Les seuils de surveillance et de rejets sont dans ce cas les valeurs respectivement à $\pm 2\sigma$ et $\pm 3\sigma$.

Si la valeur de l'échantillon de contrôle dépasse le seuil de surveillance, les paramètres instrumentaux doivent être vérifiés scrupuleusement, un incident s'est produit durant son analyse. Si le seuil de rejet est atteint alors les échantillons ne peuvent être analysés sans avoir déterminé la raison du rejet (Figure 57).

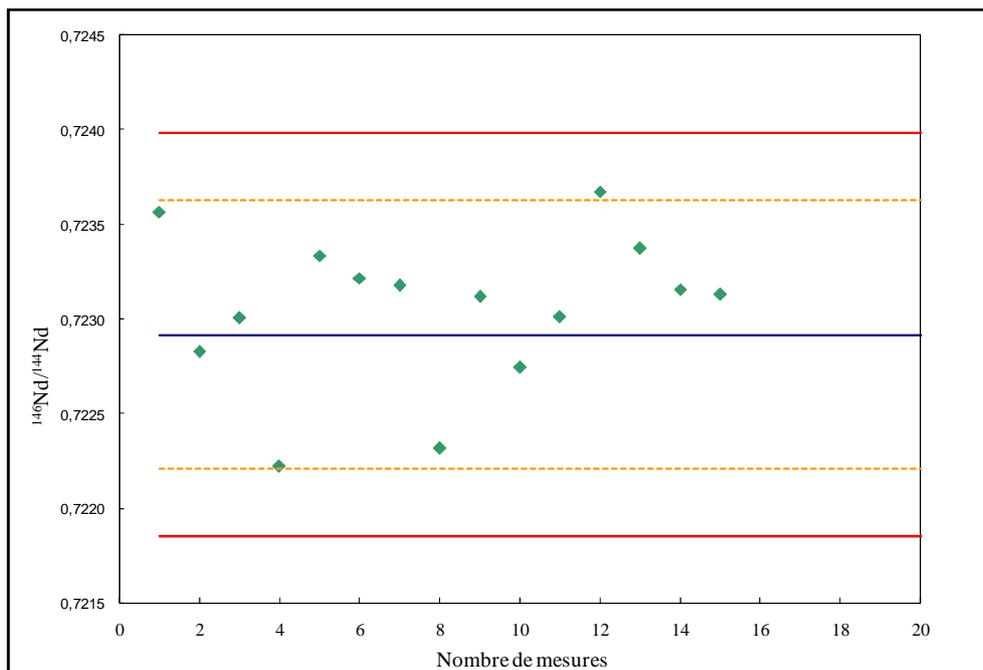


Figure 57 : Carte de contrôle pour le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour des quantités de 50 ng de néodyme déposées sur le filament. Les lignes en pointillés orange symbolisent les seuils de surveillance, les lignes rouges les limites de rejet et la ligne bleue représente la valeur de référence du laboratoire.

Ces cartes de contrôle sont un moyen rapide de vérifier : i) l'intégrité du spectromètre ii) l'intégrité de la méthode, ii) la validité d'une série d'analyses. Au cours de cette étude de nombreuses cartes de contrôle ont été créées, notamment des cartes spécifiques aux détecteurs qui ont été présentées dans le chapitre 2.

5.3. Filtres de données sur les faibles signaux

Pour les faibles quantités, certaines analyses en consommation totale ont révélé des profils plutôt atypiques (Figure 58) montrant soit de longue traînée en début ou fin d'analyse soit 2 plateaux ou deux bosses en fonction du signal collecté. Ces profils peuvent, comme observé sur la figure, parfois même ne pas atteindre la valeur seuil fixée par l'opérateur sans

pour autant procurer des valeurs fausses mais en revanche un léger biais peut être observé par rapport aux autres valeurs.

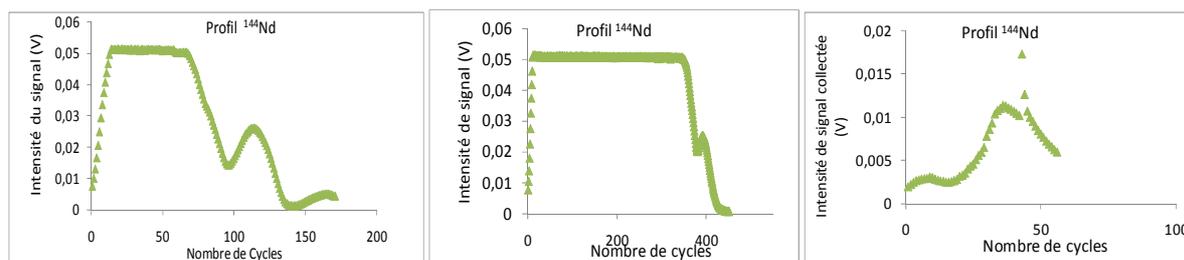


Figure 58 : Profils de consommation totale où sont représentés : un profil classique (au centre) et deux profils atypiques (à droite et à gauche)

En observant le graphique représentant le rapport isotopique $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en fonction du temps, des biais importants par rapport aux lois de fractionnement (Figure 59) sont constatés lors de la phase ascendante (c'est-à-dire au tout début de l'évaporation) et surtout lors de la phase descendante du profil (voir figure ci-dessous). Ces dérives sembleraient être la cause de biais observés sur le rapport isotopique final, lorsque le signal collecté est faible.

A la vue de ces constatations, il a été décidé de filtrer les valeurs à l'aide de deux filtres :

- i) un supprimant tous les signaux $< 5 \times 10^{-14}$ A. En effet même si l'analyse ne démarre que lorsque cette valeur est atteinte, l'arrêt de l'analyse est, quant à lui, contrôlé par une double condition (le signal collecté doit être $< 5 \times 10^{-14}$ A ET les filaments latéraux ont atteint 4,5 A). Cette double condition explique en partie les longues traînées et le déséquilibre observé sur les courbes de fractionnement et en conséquence par l'application de ce filtre, une partie de la traînée est supprimée et le biais induit par celle-ci est limité (Figure 59).
- ii) un autre filtre ne conservant au contraire que la partie du signal sur le plateau c'est-à-dire toutes les intensités du ^{144}Nd comprises entre 45×10^{-14} et 55×10^{-14} A (Figure 59).

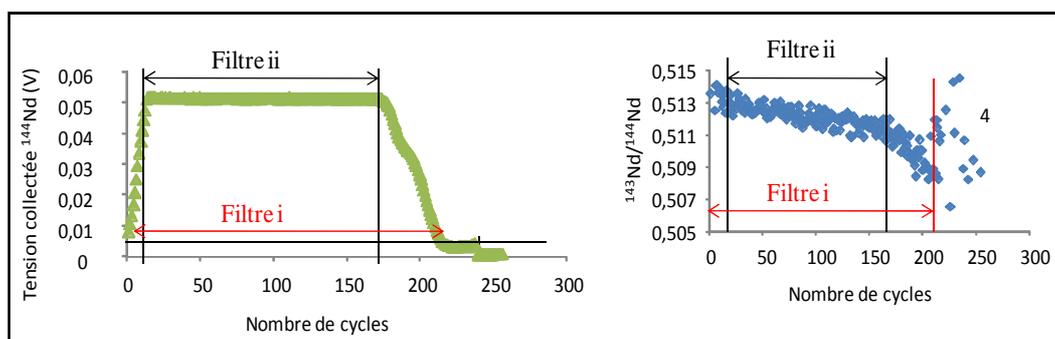


Figure 59 : A gauche profil de consommation totale sur l'isotope ^{144}Nd montrant où sont appliqués les filtres. A droite illustration du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en fonction du temps montrant les données supprimées par les filtres.

Les données obtenues sur le standard JNdi-1 lors des chapitres précédents ont été retraitées avec ces deux filtres. Sur la série traitée, le filtre ii) permettait d'améliorer la justesse d'au maximum 0,1%. L'écart-type sur l'ensemble des mesures filtrées a été, quant à lui, divisé par deux. En revanche ce filtre ne peut pas s'appliquer à tous les profils. En effet certains d'entre eux ne présentent aucun plateau principalement ceux pour lesquels la quantité déposée est très faible (0,35 ou 0,5 ng). Par conséquent, le premier filtre a été retenu pour être appliqué de manière systématique. Le gain sur la justesse et la reproductibilité des mesures sur lesquelles ce filtre a été appliqué est moindre (au maximum 0,05% pour la justesse et la reproductibilité) mais il permet de supprimer une partie des cycles qui biaisent la mesure. Donc, même si le filtre ii) permet d'être plus efficace, il ne peut être appliqué de façon systématique et le filtre i) paraît un bon compromis car il permet de supprimer une partie du biais et par conséquent améliore la justesse et la reproductibilité. L'utilité de ce filtre peut être importante dans le cas d'application en géosciences, comme cela sera étudié dans le chapitre suivant. Dans le domaine du nucléaire où les incertitudes requises peuvent être plus élevées, ce filtre n'a que très peu d'impact sur les résultats finaux.

5.4. Consommation totale et Loi de Rayleigh

La loi d'évaporation de Rayleigh est une des lois qui permet de modéliser et de comprendre le phénomène de fractionnement isotopique, phénomène majeur dans la source à thermo-ionisation conduisant à l'évaporation préférentielle des ions légers par rapport aux ions les plus lourds. Dans ce paragraphe, nous avons voulu montrer si pour les données isotopiques acquises en consommation totale au cours de cette étude, cette loi était vérifiée. Pour ce travail, les données acquises par des méthodes d'analyse par consommation totale classique c'est-à-dire en déposant 50 ng de néodyme sur le filament, ont été utilisées. Ce sont, en effet, les procédures les plus parfaitement maîtrisées et qui permettent d'obtenir des rapports isotopiques du Nd avec les meilleures reproductibilités.

Au vu des calculs qui doivent être mis en œuvre dans cette partie, seul un rapport isotopique (ici $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) sera étudié et illustré ici. Cette étude pourra par la suite être reproduite sur l'ensemble des rapports isotopiques du Nd ou appliquée sur d'autres éléments.

L'étude se déroulera en deux parties : tout d'abord une première approche nous permettra d'étudier les premiers instants de l'évaporation, puis nous étudierons la totalité de l'évaporation totale et son comportement vis-à-vis de la loi de Rayleigh. Ces études reposent sur plusieurs hypothèses et calculs qui vont être explicités préalablement.

5.4.1. Hypothèses de travail

Six hypothèses de travail doivent être établies afin de pouvoir modéliser le comportement du dépôt dans la source à thermo-ionisation :

i) La masse déposée sur le filament est connue avec exactitude et est égale dans le cas de notre étude à 50 ng et le dépôt est isotopiquement parlant homogène. Pour cela, la solution permettant d'effectuer les dépôts est préalablement dosée en Q-ICPMS.

ii) L'ionisation est supposée constante tout au long de l'analyse, ce qui est l'hypothèse fondamentale de la méthode consommation totale puisqu'en effet le filament d'ionisation est gardé à température constante tout au long de l'analyse.

iii) La transmission instrumentale doit être elle aussi considérée comme constante afin que le nombre d'atomes détectés soit directement proportionnel au nombre d'atomes évaporés de la surface du filament à tout instant.

iv) A la fin de l'évaporation, la totalité de l'échantillon a été réellement consommée. Cette hypothèse a pu être vérifiée expérimentale en chauffant des filaments, déjà analysés en consommation totale, et en collectant le signal de l'isotope qui contrôle l'analyse (ici ^{144}Nd) sur l'électrode de Daly. Le signal cumulé collecté est de l'ordre de 2×10^6 cps soit 10^7 ions pour l'isotope ^{144}Nd , ce qui est négligeable par rapport au nombre d'atomes déposés (5×10^{13} de ^{144}Nd).

v) Au cours de l'évaporation, il ne se forme que l'espèce métallique Nd^+ ou les autres espèces se forment en quantité négligeable. Dans le chapitre concernant l'étude sur les dépôts, les taux d'oxyde dans la source ont été étudiés, le rapport NdO^+/Nd^+ s'élève à environ 0,2% dans pour un dépôt ambiant. Même si la formation d'oxydes n'est pas négligeable afin de pouvoir modéliser la loi de Rayleigh, nous sommes amenés à ne pas la considérer. S'il y a formation d'une seconde espèce, il ne doit pas y avoir de fractionnement isotopique entre les différentes espèces chimiques.

vi) Le signal perdu avant le début de l'acquisition est négligeable par rapport au signal total collecté lors de l'analyse. Cette hypothèse de travail est vérifiée pour chaque analyse en considérant que le signal mesuré durant le début de l'acquisition (centrage de pic, mesures aux demies masses) est égal 5×10^{-14} A et en intégrant cette valeur sur la durée de ces réglages.

Dans un premier temps, nous considèrerons un modèle simplifié pour les premiers instants de l'analyse puis nous nous intéresserons à l'intégralité des analyses de consommation totale.

5.3.2. Mise en équations

5.3.2.1. Début de l'évaporation

L'équation de Rayleigh (1.3), définie au chapitre 1 et rappelée, ci-dessous propose une modélisation du comportement de l'évaporation.

$$\left(\frac{[m_2]}{[m_1]}\right)_t = \frac{1}{\alpha} \times \left(\frac{[m_2]}{[m_1]}\right)_0 \times \left(\frac{[m_2]_0}{[m_2]_t}\right)^{\alpha-1} \quad (1.3)$$

Dans cette équation, $([m_2]/[m_1])_t$ représente le rapport isotopique dans la vapeur à l'instant t, $([m_2]/[m_1])_0$ le rapport isotopique dans le réservoir (dans le dépôt) au début de l'évaporation, $[m_2]_0$ et $[m_2]_t$ sont les quantités de l'isotope de masse m_2 respectivement dans le dépôt au début de l'évaporation et à l'instant t et $\alpha = \sqrt{m_2/m_1}$.

Au début de l'évaporation, il est possible de simplifier cette équation. En effet la quantité évaporée est négligeable et dans l'équation (1.3), on peut poser $[m_2]_t = [m_2]_0$.

La loi de Rayleigh devient alors en conservant les notations du chapitre 1 [52] :

$$\frac{\left(\frac{[m_2]}{[m_1]}\right)_t}{\left(\frac{[m_2]}{[m_1]}\right)_0} = \frac{1}{\alpha} \quad (5.1)$$

Ainsi au début de l'analyse le rapport des isotopies mesurées à chaque instant avec l'isotopie du dépôt est constant et est équivalent à α . Il est par conséquent possible de vérifier si cela est vrai dans les tous premiers instants des analyses en consommation totale.

5.3.2.2. Calcul du rendement d'ionisation

A partir du signal (en A) cumulé I_{totale} et du temps d'intégration t_{int} (en s), il est possible de déterminer la charge totale collectée Q_{totale} (en C) :

$$Q_{totale} = I_{totale} \times t_{int} \quad (5.2)$$

Cette charge totale va permettre de déterminer le nombre d'atomes collectés $N_{collectés}$:

$$N_{collectés} = \frac{Q_{totale}}{e} = \frac{Q_{totale} \times N_a}{F} \quad (5.3)$$

Où F représente la constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$), la charge élémentaire ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$), et N_a le nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Parallèlement, en considérant, l'hypothèse i) comme validée, il est possible de déterminer le nombre d'atomes total déposés sur le filament de rhénium $N_{déposés}$. Si m est la masse (en g) de néodyme, M la masse molaire du néodyme (en g.mol^{-1}) et $n_{déposés}$ la quantité de matière déposée sur le filament, exprimée en mole, $N_{déposés}$ est obtenu par le calcul suivant :

$$N_{déposés} = n_{déposé} \times N_a = \frac{m}{M} \times N_a \quad (5.4)$$

Enfin le rendement d'ionisation R , si les hypothèses iv), v), et vi) sont vérifiées, est déterminé en calculant :

$$R = \frac{N_{collectés}}{N_{déposés}} \quad (5.5)$$

5.3.2.3. Calcul du nombre d'atomes évaporés, du nombre d'atomes restants sur le filament et du taux d'évaporation.

Pour chaque intégration, le nombre d'atomes évaporés ($N_{ionisés}({}^iX)_t$) pour l'isotope i est calculé en utilisant les équations (5.2) et (5.3) puis en considérant les hypothèses ii) et iii), ($N_{évaporés}({}^iX)_t$) le nombre d'atomes évaporés à l'instant t pour l'isotope iX est obtenu à l'aide de la formule suivante :

$$(N_{évaporés}({}^iX))_t = \frac{(N_{ionisés}({}^iX))_t}{R} \quad (5.6)$$

Où R désigne le rendement d'ionisation défini dans le paragraphe précédent. Le taux d'évaporation $T_{évap}$, exprimé en %, à l'instant T est alors donné par :

$$T_{évap} = \frac{\sum_0^T (N_{évaporés})_t}{N_{déposés}} \times 100 \quad (5.7)$$

Le nombre d'atomes restants sur le filament pour l'isotope i à l'instant T , noté ($N_{restant(i)}_T$) est calculé de la manière suivante :

$$(N_{restant(i)}_T) = N_{déposés}(i) - \sum_{t=0}^T (N_{évaporés}(i))_t \quad (5.8)$$

A l'aide des données mesurées par la consommation totale, on a accès au rapport isotopique de la phase vapeur, et au rapport isotopique du dépôt. A l'aide des différents calculs, on a accès au nombre d'atomes déposés initialement sur le filament de l'isotope de

masse m_2 et au nombre d'atomes de ce même isotope restant sur le filament au cours de l'évaporation.

5.3.3. Résultats des comparaisons avec la loi de Rayleigh

Dans un premier temps, les premiers instants de la consommation sont étudiés c'est-à-dire le domaine où l'équation (5.1) est applicable. Ce cas particulier est, en effet, le plus simple à traiter. Pour cela les rapports $(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{mesurés}}(t) / (^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{dépôt}}$, au tout début des analyses (les dix premiers cycles sur le plateau du profil de consommation totale (Figure 60)) sont comparés à la valeur donnée par la loi de Rayleigh à l'état initial (0,9931125) pour toutes les mesures. Il a été choisi de ne pas prendre, les toutes premières valeurs qui peuvent présenter d'importantes incertitudes en raison de l'instabilité du signal durant cette phase.

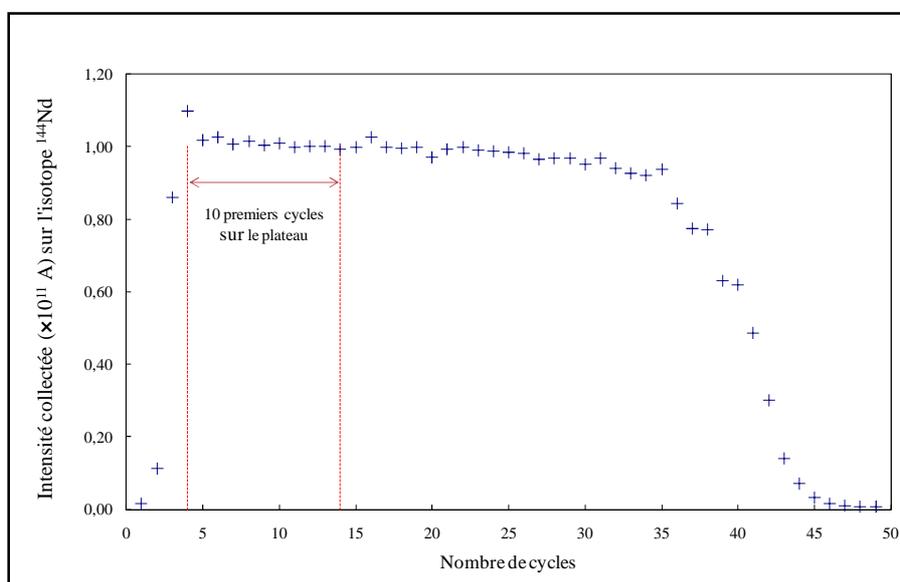


Figure 60 : Profil de consommation totale sur l'isotope ^{144}Nd . La zone étudiée dans ce paragraphe est indiquée entre les deux lignes rouges en pointillés.

La Figure 61 ci-dessous représente le rapport $(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{mesurés}}(t) / (^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{dépôt}}$ en fonction du taux d'évaporation pour deux mesures représentatives des 14 mesures réalisées dans cette étude. Sur ces 14 mesures deux cas très distincts se présentent donc :

- soit le signal collecté total est conséquent et les premières mesures sont vraiment représentatives du début de l'évaporation (cas A sur la figure) car le taux d'évaporation sur ces 10 mesures est peu élevé (limite dans notre étude fixée à 5% de l'évaporation totale). Dans le cas A, l'écart entre la loi de Rayleigh au début de l'évaporation et la valeur mesurée est très faible puisque les 10 premières valeurs de cette mesure présentent des écarts inférieurs à 0,2% par rapport à la valeur déterminée par la loi.

- soit le signal collecté est relativement faible et les premiers cycles ne sont plus représentatifs du début de l'évaporation (cas B sur la figure), le taux d'évaporation étant supérieur à la limite fixée (5%) pour les 10 premiers cycles d'analyses. Dans le cas B, les valeurs mesurées s'éloignent de la valeur donnée par la loi de Rayleigh (biais entre la loi et la mesure variant de 0,2 à 0,5%).

Dans cette première partie de l'étude seuls les échantillons qui se retrouvent dans des cas similaires à l'échantillon A ($T_{\text{evap}} < 5\%$) sont étudiés afin de vérifier l'hypothèse faite pour poser l'équation (5.1). Cela représente 11 échantillons sur les 14 initialement étudiés.

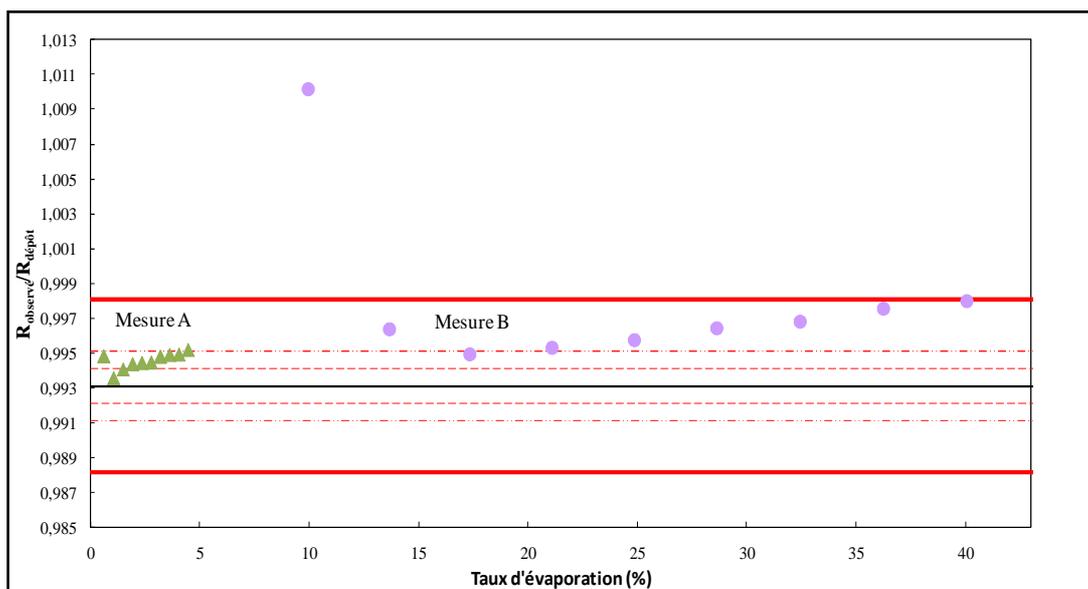


Figure 61 : Etude des premiers instants de l'évaporation pour deux mesures (A et B). La ligne en noire représente la valeur donnée par la loi de Rayleigh. Les lignes en pointillées symbolisent un écart de respectivement 0,1 et 0,2 % par rapport à cette valeur, les lignes en traits pleins un écart de 0,5%.

Les 5 premiers pour cents de l'évaporation sont maintenant donc étudiés sur les 11 mesures restantes. La Figure 62 ci-dessous représente l'écart entre le rapport $R_{\text{mesuré}}/R_{\text{dépôt}}$ mesuré et sa valeur théorique pour les 11 mesures et dans les 5 premiers pourcents de l'évaporation. Chaque mesure est représentée par une série de points de couleurs différentes. L'allure générale des séries de points montre que plus l'évaporation progresse, plus le rapport $R_{\text{observé}}/R_{\text{dépôt}}$ tend à s'éloigner de la valeur théorique définie par Rayleigh confirmant ainsi que cette approximation n'est valable que dans les premiers instants de l'analyse.

Comme observé sur la Figure 62, l'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est inférieur à 0,5 % pour tous les points représentés à l'exception des premières acquisitions de certaines mesures. Ces points ne sont pas significatifs puisqu'ils possèdent de plus grandes incertitudes sur les mesures en raison d'une instabilité du faisceau d'ions. 4 des 11 mesures présentent un écart compris entre la valeur donnée par la loi de

Rayleigh et les expériences entre 0,2 et 0,5%. Pour 7 des 11 mesures, l'écart est inférieur à 0,2%, pour 8 mesures l'écart est inférieur à 0,3 %. Ainsi la loi de Rayleigh dans les premiers instants de l'évaporation semble une bonne approximation du rapport $R_{\text{observé}}/R_{\text{dépôt}}$ avec des écarts observés entre la loi et les mesures généralement de l'ordre de 0,1-0,3%. Sur cette figure, on peut constater que l'on observe un écart en début d'analyse entre la valeur mesurée et la valeur théorique impliquant que l'évaporation a déjà commencé avant les premières acquisitions.

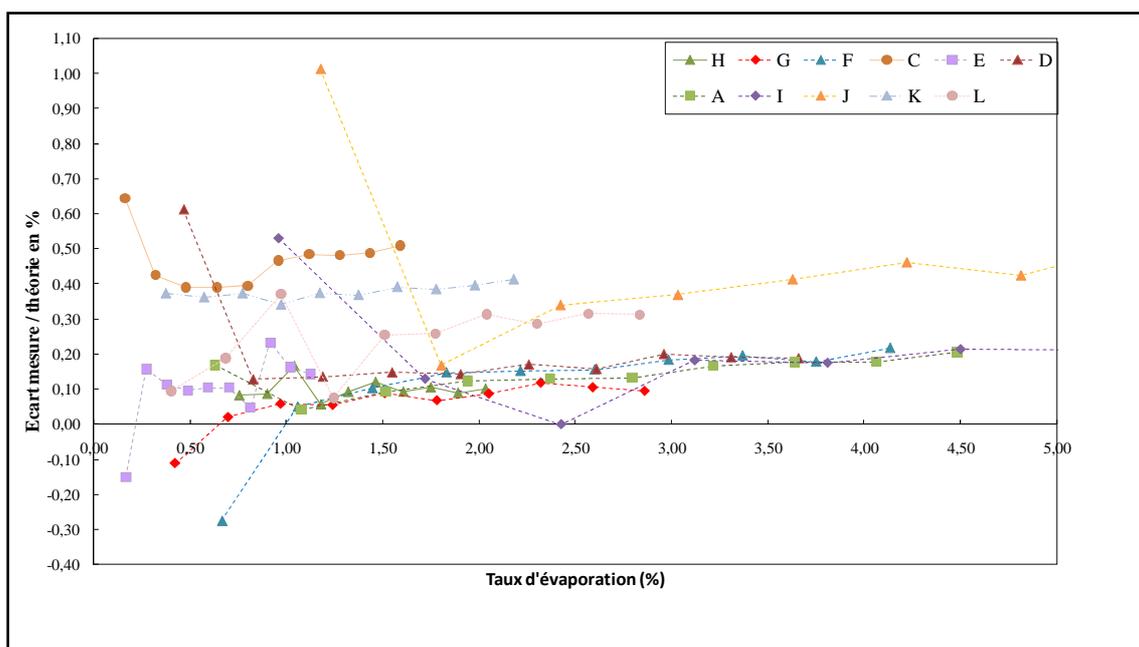


Figure 62 : Etude des 5 premiers pourcents de l'évaporation pour les échantillons. L'axe des ordonnées représente l'écart entre la valeur mesurée et la valeur théorique en pourcent.

Intéressons nous maintenant à l'intégralité de l'évaporation. En effet, à l'aide des différentes hypothèses, le nombre d'atomes évaporés et le nombre d'atomes restants sur le filament peuvent être déterminés pour chaque cycle d'acquisition (cf. paragraphe précédent). Les courbes donnant l'évolution de la loi de Rayleigh, et l'évolution de rapport isotopique mesuré en fonction du taux d'évaporation peuvent être alors représentées pour chaque mesure comme illustrées sur la Figure 63 ci-dessous. Sur cette figure, les courbes rouges représentent l'enveloppe à plus ou moins 0,5 % par rapport à la loi de Rayleigh, les points jaunes le rapport isotopique $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, la ligne noire symbolise la valeur de référence [68] et celle en pointillés rouges celle mesurée pour ce dépôt. Pour les premiers et derniers instants, des analyses de grandes variations existent du à l'instabilité du faisceau d'ions (phases ascendante ou descendante). De manière qualitative, l'allure des courbes obtenues en consommation totale (Figure 63) ressemblent beaucoup plus à celles modélisées par Kanno [53] qui prend en compte le fait que plusieurs espèces chimiques puissent se former dans la source en configuration triple filaments. Ainsi, il semblerait qu'une autre espèce s'évapore en même

temps que l'espèce métallique, l'hypothèse v) ne serait pas vérifiée. Une autre hypothèse est envisageable : en fin d'analyse le rendement d'ionisation n'est plus constant et augmente (en raison de la température élevée du filament latéral (donnée non quantifiable sur les spectromètres du laboratoire), il en résulte que le taux d'évaporation mesuré est plus grand que le taux d'évaporation réel, ce qui induirait un éloignement par rapport au modèle théorique.

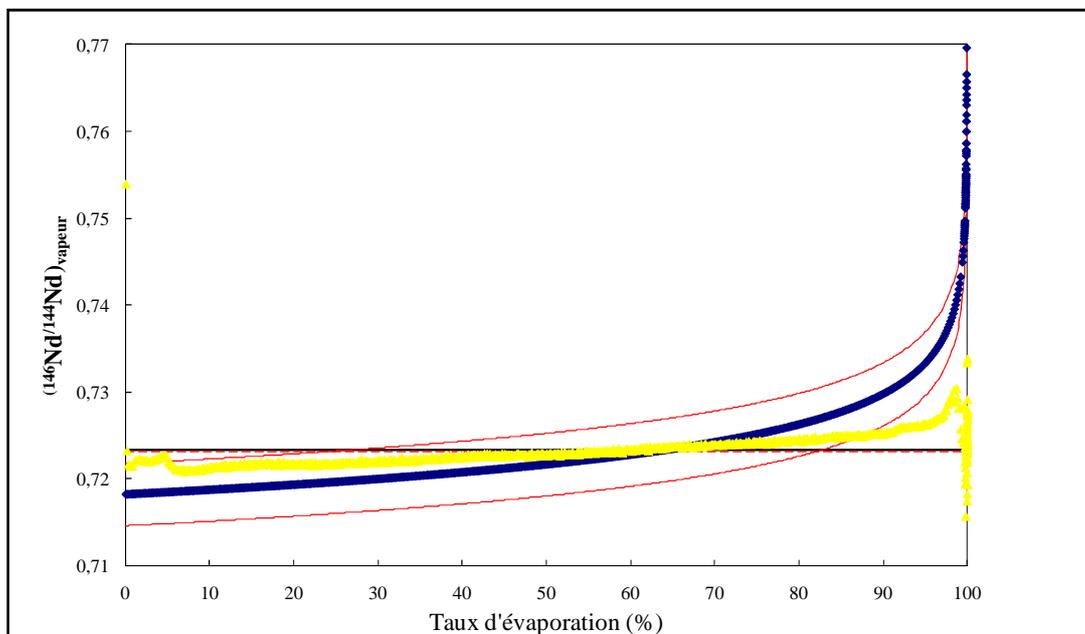


Figure 63 : Comparaison loi de Rayleigh avec la mesure pour le rapport $(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{vapeur}}$ mesuré. Les lignes rouges représentent un écart de 0,5% par rapport à la loi de Rayleigh. La ligne en pointillés rouges représente la valeur obtenue par consommation totale et la ligne noire symbolise la valeur de référence (Dubois et al.)

Néanmoins, on constate que jusqu'à environ 80% de l'évaporation, l'écart entre la loi de Rayleigh et les mesures est inférieure à 0,5%. Cet écart atteint son minimum pour un taux d'évaporation compris entre 55 et 75 %, sur tous les échantillons étudiés. C'est dans ce même intervalle que les mesures coupent la droite en pointillés qui représente la valeur de la composition isotopique du dépôt (obtenue en fin de consommation totale). Le modèle prévoit, quant à lui, qu'à 63 % de l'évaporation la valeur de la phase vapeur soit égale à la composition isotopique initiale du dépôt. Ceci montre une bonne cohérence entre les expériences et les modèles.

Il semblerait donc que la loi de Rayleigh simule bien le comportement de l'échantillon du début jusqu'à environ 80% de l'évaporation avec un écart de moins de 0,5% entre la mesure et le modèle. Néanmoins l'allure générale de la courbe modélisée ne correspond pas à la courbe réelle obtenue ce qui pourrait signifier qu'une des hypothèses notamment l'hypothèse v) ne soit pas vérifiée.

5.5. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de présenter différents traitements de données qui ont été réalisés dans le cadre de ces travaux. Ils avaient pour objectifs de répondre à des problématiques différentes. Une partie s'est attachée à étudier un aspect plus fondamental de la spectrométrie de masse à thermo-ionisation : la vérification de la loi de Rayleigh lors de l'évaporation. Cette étude a montré que le modèle donne une approximation avec un écart inférieur à 0,5% entre le modèle de Rayleigh et l'expérience jusqu'à 80% de l'évaporation et que la composition isotopique de la phase vapeur est voisine de la composition isotopique initialement du dépôt dans un intervalle compris de 55 % à 75% de l'évaporation. A l'issue de cette première étude, il aurait été intéressant de vérifier si les lois empiriques de fractionnement sont valides tout au long de l'évaporation et le cas échéant de déterminer expérimentalement leur domaine de validité. Ces études pourront être envisagées par la suite. Les deux autres parties rentrent dans les objectifs de la thèse et présentent des outils qui ont permis i) d'améliorer la justesse et la reproductibilité des mesures de faibles quantités en consommation totale ii) de valider les méthodes mises en œuvre et iii) de contrôler l'intégrité des instruments. Ces développements vont permettre dans le dernier chapitre d'étudier des échantillons d'eaux de rivière contenant des faibles quantités de néodyme où la reproductibilité des mesures est importante comme cela sera expliqué par la suite.

Chapitre 6 :

Comparaisons inter-techniques pour les faibles signaux



De gauche à droite : un TIMS, un Q-ICPMS, un MC-ICPMS

6.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, tous les développements ont été réalisés afin de pouvoir analyser de très faibles quantités d'éléments par spectrométrie de masse à thermo-ionisation. Afin d'atteindre les objectifs de mesures isotopiques sur des combustibles nucléaires irradiés dans le cas des faibles signaux, les étapes majeures de cette technique a été abordé : les dépôts, les méthodes analytiques, le système de détection et le traitement du signal.

A ce stade, l'étude s'est donc consacrée de manière exclusive à la spectrométrie de masse à thermo-ionisation qui est à ce jour la technique la plus utilisée dans les laboratoires du nucléaire, en raison des divers avantages qu'elle présente (robustesse, maturité, contrôle du fractionnement isotopique, automatisation...). Or depuis plus d'une quinzaine d'années, l'ICPMS multicollection a fait son apparition [26]. A ce jour cette technique n'a pas remplacé le TIMS dans les laboratoires du nucléaire. Néanmoins les potentialités de cette technique pour les faibles quantités sont très fortes notamment en raison des développements récents faits par les constructeurs, que ce soit au niveau de la source [104], ou du système de détection [103, 106, 222]. L'étude n'aurait donc pas été complète, si des comparaisons entre les deux techniques n'avaient pas été effectuées afin de replacer les développements présentés dans cette étude dans le contexte actuel. Elles ont été réalisées au travers de différentes applications soit du nucléaire soit des géosciences, où les objectifs analytiques à atteindre sont très différents, comme cela sera explicité dans les paragraphes qui suivent.

Dans le domaine du nucléaire, les comparaisons ont été appliquées sur 3 cibles des expériences PROFIL-R : les cibles ^{153}Eu , ^{155}Gd et ^{156}Gd . Elles ont été réalisées entre des techniques TIMS utilisant à la fois la consommation totale, des méthodes d'acquisitions séquentielles et des techniques ICPMS en utilisant 2 types d'instruments : l'ICPMS multicollection et le Q-ICPMS. Il s'agit en effet dans ce cas là de tester la mesure des faibles signaux sur les trois instruments nucléarisés du laboratoire.

Dans les applications de géosciences, il s'agit de déterminer l'isotopie du néodyme dans des aliquotes d'eaux de rivières de Sibérie contenant 2 à 6 ng de Nd. Cette étude qui s'inscrit dans le cadre d'une autre thèse effectuée au GET (Laboratoire de Géosciences et Environnement de Toulouse), a pour objectifs de déterminer l'origine du néodyme dans les différentes fractions colloïdales, d'observer un éventuel fractionnement entre des différentes fractions de tailles différentes et de comprendre les différents mécanismes de transfert du néodyme dans les différentes rivières étudiées. Outre ces objectifs, les étapes de séparation chimique en amont de l'analyse par spectrométrie de masse seront étudiées en détail dans le

cas du néodyme. En effet, une séparation par couplage entre une colonne chromatographique et un ICPMS a été mise au point. Il s'agissait dans ce cas d'étudier les potentialités d'un tel couplage dans les géosciences, domaine dans lequel ce type de séparation n'est pas ou peu utilisé.

6.2. Intercomparaison sur les cibles des expériences PROFIL-R

Dans ce paragraphe, des cibles irradiées issues des expériences PROFIL-R ont été analysées en utilisant différentes techniques de spectrométrie de masse. L'objectif de ces mesures en utilisant des techniques différentes est double : elles permettront (1) de comparer les résultats obtenus en consommation totale en TIMS et d'en tirer les potentialités ou les limitations par rapport aux autres techniques de spectrométrie de masse à source plasma (MC-ICPMS et Q-ICPMS), (2) de fournir aux neutroniciens des données robustes lorsque les résultats analytiques obtenus par les différentes techniques seront concordants. Il est d'ailleurs ici important de rappeler que si la recherche de reproductibilités très faibles (<0,1%) n'est pas une demande forte des neutroniciens, en contrepartie la justesse des données est majeure pour eux et est indispensable au regard de la qualification des codes neutroniques.

Ces intercomparaisons, en raison de la quantité de travail qu'elles représentent, ne sont réalisées que sur certaines cibles qui ont été décidées par les neutroniciens pour l'importance des données qu'elles représentent. L'obtention de données sur ces cibles a donc représenté un des objectifs majeurs fixé dans ce travail de thèse. Ainsi trois des cibles des expériences PROFIL-R ont été analysées et comparées en utilisant ces différentes techniques. Sur ces cibles, une attention particulière sera portée aux faibles signaux, c'est-à-dire à la mesure des isotopes les plus faiblement abondants.

6.2.1. Nature des cibles et préparation des échantillons

Trois cibles lanthanides : ^{153}Eu , ^{155}Gd , ^{156}Gd issues des expériences PROFIL-R ont été étudiées. Ces cibles ont été ouvertes pour récupérer les poudres selon le schéma présenté dans la Figure 64.

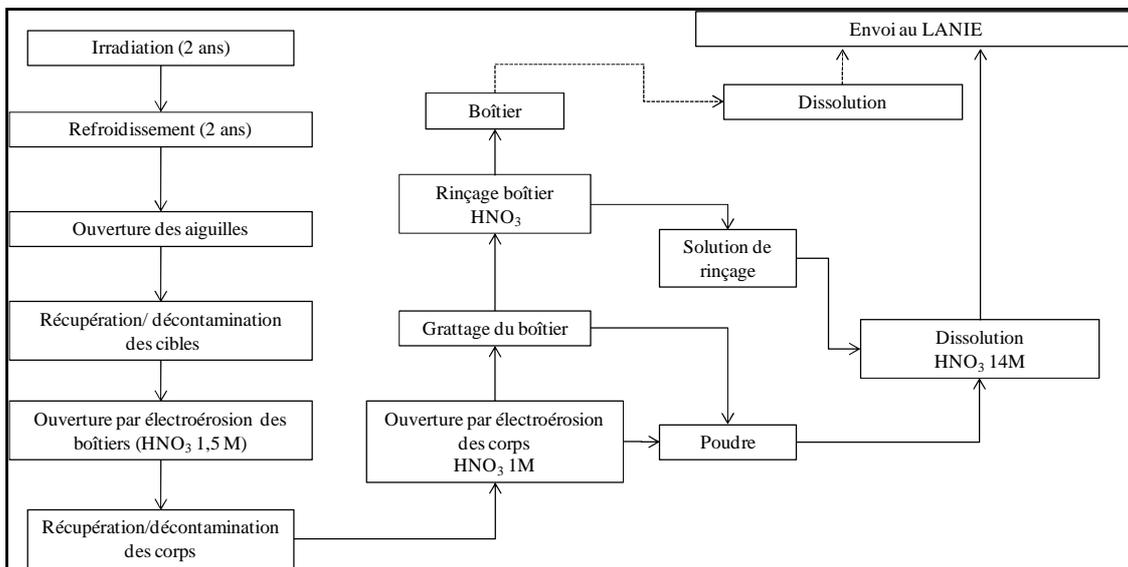


Figure 64 : Ouverture et récupération des cibles lanthanides. Les acides utilisés durant les ouvertures sont des acides ultrapurs qui ont été préalablement analysés. L'ouverture s'est déroulée dans l'installation CHICADE à Cadarache.

La cible d'euporium, est constituée à plus de 99% d' ^{153}Eu et sa chaîne de filiation lors de l'irradiation est donnée sur la Figure 65. Sous irradiation, d'autres isotopes d'Eu se forment par capture neutronique (^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{155}Eu) qui eux-mêmes se désintègrent en Gd et Sm. Les isotopes ^{152}Eu , ^{154}Eu et ^{155}Eu de l'euporium sont interférés par les isotopes ^{152}Sm , ^{152}Gd , ^{154}Gd et ^{155}Gd . Comme aucune trace du boîtier n'a été observée dans les solutions de dissolution, une seule étape de séparation est nécessaire pour purifier les trois lanthanides. Cette séparation est effectuée sur colonne chromatographique LUNA SCX (Phenomenex, Torrance, USA) en utilisant une pompe de chromatographie ionique ICS 300 (Dionex, Sunnyvale, CA, USA). L'éluant utilisé est le HMB (l'acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique) à 0,085 M (pH=3,6). Tous les détails des paramètres analytiques sont donnés dans une publication récente Bourgeois et al. [223] et le système chromatographique sera étudié plus en détail dans le paragraphe 6.3.

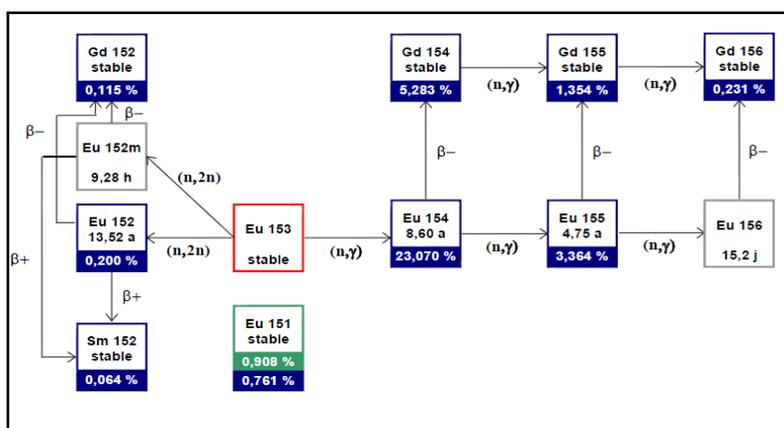


Figure 65 : Chaîne de filiation de la cible ^{153}Eu [2]. L'isotope encadré en rouge est la cible d'étude, les isotopes en vert sont ceux présents avant irradiation et en bleus les isotopes présents après irradiation et 2 ans de refroidissement. Le schéma indique aussi les proportions présentes à ces deux moments par rapport à l'isotope majoritaire. Les périodes des différents isotopes sont aussi indiquées.

Dans le cas des deux cibles de Gd les chaînes de filiation sont présentées à la Figure 66. Comme le montre cette figure, la cible ^{155}Gd ne contient après irradiation que des isotopes du gadolinium et la cible ^{156}Gd , outre les isotopes du gadolinium, ne contient que du ^{159}Tb qui n'interfère pas avec le gadolinium. En raison, de l'absence d'élément interférent et d'élément du boîtier, ces deux cibles n'ont donc subi aucune étape de préparation chimique.

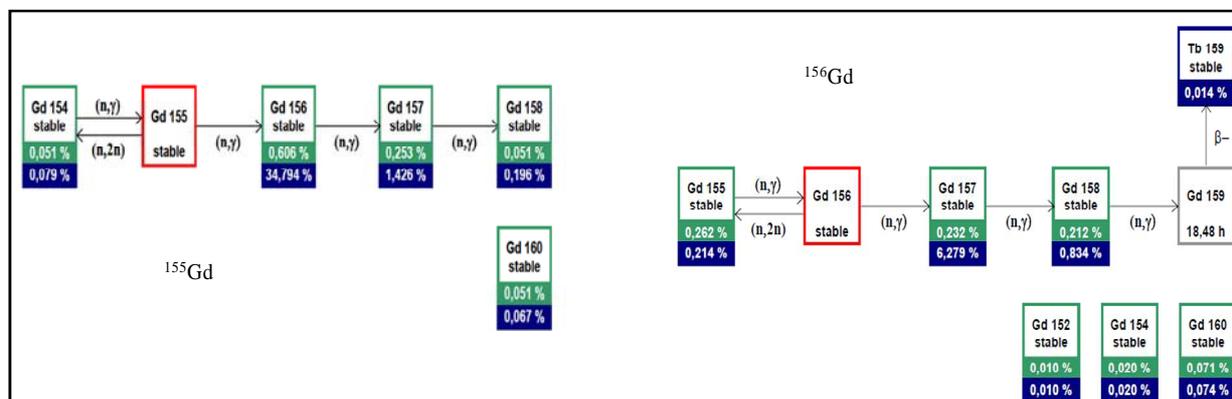


Figure 66 : Chaîne de filiation de la cible ^{155}Gd à gauche, celle de la cible ^{156}Gd à droite [2]. L'isotope encadré en rouge est la cible d'étude, les isotopes en vert sont ceux présents avant irradiation et en bleus les isotopes présents après irradiation et 2 ans de refroidissement. Le schéma indique aussi les proportions présentes à ces deux moments par rapport à l'isotope majoritaire. Les périodes des différents isotopes sont aussi indiquées.

Le Tableau 26 ci-dessous donne les compositions isotopiques de ces cibles avant irradiation et les différents objectifs analytiques demandés par les neutroniciens. Le tableau indique aussi les quantités des différents produits formés calculées par les neutroniciens. Seuls les produits d'intérêt dans le cadre de cette étude sont indiqués. Ainsi, seules les analyses isotopiques de l'euporium pour la cible ^{153}Eu et les analyses isotopiques du gadolinium pour les cibles ^{155}Gd et ^{156}Gd seront discutées ici. Il est à noter que certains isotopes sont présents en très faibles quantités (^{152}Eu , ^{152}Gd , ^{154}Gd , ^{160}Gd) et poseront sûrement des difficultés analytiques.

Cibles	Abondance isotopique initiale (%)	Objectifs	Incertitudes requises	Quantité formée attendue (µg) pour l'élément d'intérêt dans cette étude
¹⁵³ Eu	¹⁵¹ Eu : 0,868(2)	Eu isotopie	<0,5%	¹⁵¹ Eu : 28,0
	¹⁵³ Eu : 99,132(2)	Gd Isotopie	<0,5%	¹⁵² Eu : 7,4
		Gd/Eu	<1%	¹⁵³ Eu : 3719
		Sm/Eu	<1%	¹⁵⁴ Eu : 864 ¹⁵⁵ Eu : 127
¹⁵⁵ Gd	¹⁵² Gd : 0,0043(6)	Gd Isotopie	<0,5%	¹⁵⁴ Gd : 1,7
	¹⁵⁴ Gd : 0,0623(13)			¹⁵⁵ Gd : 2196
	¹⁵⁵ Gd : 99,088(2)			¹⁵⁶ Gd : 769
	¹⁵⁶ Gd : 0,470(2)			¹⁵⁷ Gd : 31,7
	¹⁵⁷ Gd : 0,1591(8)			¹⁵⁸ Gd : 4,4
	¹⁵⁸ Gd : 0,1521(8)			¹⁶⁰ Gd : 1,5
¹⁵⁶ Gd	¹⁵² Gd : 0,0038(6)	Gd Isotopie	<0,5%	¹⁵² Gd : 0,3
	¹⁵⁴ Gd : 0,0097(15)			¹⁵⁴ Gd : 1,5
	¹⁵⁵ Gd : 0,2443(12)			¹⁵⁵ Gd : 5,9
	¹⁵⁶ Gd : 99,3183(12)			¹⁵⁶ Gd : 2792
	¹⁵⁷ Gd : 0,2060(10)			¹⁵⁷ Gd : 176
	¹⁵⁸ Gd : 0,1564(9)			¹⁵⁸ Gd : 23
	¹⁶⁰ Gd : 0,0615(12)			¹⁶⁰ Gd : 2,1

Tableau 26 : Objectifs analytiques sur les cibles étudiées

6.2.2. Résultats des analyses isotopiques

6.2.2.1. Cible ¹⁵³Eu

La cible ¹⁵³Eu a fait l'objet d'une intercomparaison pour les rapports isotopiques de l'euporium avant et après irradiation. En effet, les certificats des poudres donnés par le fournisseur ne procurent pas des rapports isotopiques avec des incertitudes suffisantes pour les neutroniciens, il est donc majeur pour le projet que ces cibles soient parfaitement caractérisées avant leur irradiation sur l'ensemble des rapports isotopiques de l'élément.

Cette cible a été analysée en utilisant deux techniques d'analyse : la consommation totale dite classique et l'MC-ICPMS en multicollecion statique. Les problèmes majeurs liés à l'analyse en MC-ICPMS de ces solutions fortement enrichies en un isotope restent les blancs et les temps de rinçages après chaque passage d'une solution. En effet, afin de corriger du biais de masse, les analyses en MC-ICPMS nécessitent le passage entre les solutions enrichies de solutions naturelles ayant une isotopie très différente de l'échantillon et un compromis doit donc être trouvé afin de se départir au maximum des effets de mémoire. La correction du biais de masse est réalisée par la mesure en alternance de solutions naturelles ou standards et des échantillons³². Ainsi le biais avant et après analyse est déterminé sur des solutions naturelles en utilisant la loi exponentielle (voir chapitre 1) et est appliqué ensuite sur l'échantillon. Dans le cas de cette étude, des solutions d'euporium naturel ont donc été utilisées. Le rapport de

³² standard bracketing

référence est le rapport $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ déterminé par consommation totale pour des quantités classiques, c'est-à-dire > 20 ng (cf. chapitre 4). Afin de pouvoir réaliser une intercomparaison les quantités utilisées en TIMS et en MC-ICPMS étaient équivalentes à savoir de l'ordre de la centaine de nanogrammes.

Dans le blanc, les deux seuls isotopes naturels présents dans la cible sont l' ^{151}Eu et ^{153}Eu , le rapport isotopique obtenu est de $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}=0,008760(29)$ (2σ , $n=5$) pour les analyses en consommation totale et de $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}=0,008753(22)$ (2σ , $n=8$) pour les mesures sur l'MC-ICPMS. Les incertitudes de mesures sont de l'ordre 0,25% et de 0,33% respectivement en MC-ICPMS et en TIMS en raison du faible signal collecté sur les cages de Faraday pour l'isotope ^{151}Eu (8×10^{-14} A par cycle d'acquisition en TIMS et 35×10^{-14} A en MC-ICPMS). Les deux valeurs sont en accord aux incertitudes près.

Sur la cible irradiée, 7 et 11 mesures sont respectivement effectuées en TIMS et MC-ICPMS. L'objectif prioritaire sur cette cible irradiée est d'obtenir le rapport $^{154}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ avec une très bonne précision car il va permettre de déterminer la section de capture efficace de l'isotope ^{153}Eu . Le tableau ci-dessous (Tableau 27) donne les résultats obtenus sur la cible irradiée, les rapports isotopiques étant corrigés de la décroissance radioactive pour les isotopes non stables ($T(^{152}\text{Eu})= 13,522\pm 0,016$ a, $T(^{154}\text{Eu})= 8,601\pm 0,004$ a, $T(^{155}\text{Eu})= 4,753\pm 0,104$ a) [224] afin de ramener tous les rapports isotopiques à une même date de mesures : celles des mesures en MC-ICPMS.

Comme le montre le Tableau 27, le rapport $^{154}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$, le plus important pour les calculs neutroniques, est obtenu avec des incertitudes $< 0,5\%$ quelle que soit la technique utilisée, en accord avec les demandes des neutroniciens pour ce rapport. Les autres rapports isotopiques mesurés par ces deux techniques sont cohérents entre eux aux incertitudes près validant ainsi la robustesse des résultats fournis.

Rapports isotopiques	Conso. Totale	$2\sigma(\%)$	MC-ICPMS	$2\sigma(\%)$	Dif. (%)
$^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$	0,00782	0,99	0,00782	0,50	0,01
$^{152}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$	0,00127	5,22	0,00125	0,88	2,20
$^{154}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$	0,13326	0,18	0,13315	0,44	0,09
$^{155}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$	0,01231	1,04	0,01224	0,56	0,56

Tableau 27 : Résultats obtenus sur la cible ^{153}Eu en MC-ICPMS et TIMS.

Les mesures effectuées par MC-ICPMS multistatique montrent que les résultats obtenus ont des incertitudes (2σ) inférieures à 1% sur les plus faibles rapports isotopiques. Ainsi, les rapports $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$, $^{152}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ et $^{155}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ présentent des incertitudes

supérieures à 0,5% en raison du faible signal collecté (respectivement 30 mV, 5 mV, 50 mV par cycle). Les résultats TIMS en consommation totale, quant à eux, montrent des résultats en accord avec les mesures MC-ICPMS. Pour ces faibles rapports isotopiques, les incertitudes sont de l'ordre du pour cent voire supérieures au pour cent. Ceci est dû au signal maximal collecté par cycle (1×10^{-11} A) sur l'isotope ^{153}Eu qui contrôle l'analyse par consommation totale, en conséquence le signal collecté par cycle sur les deux isotopes minoritaires est d'environ 1×10^{-13} A et 7×10^{-14} A (respectivement sur ^{155}Eu et ^{151}Eu) qui sont des valeurs proches de la limite de détection des cages de Faraday. Pour diminuer les incertitudes sur ces rapports là, il aurait fallu : 1) remettre au point une procédure de consommation qui permettrait d'acquérir des signaux plus élevés sur ces isotopes faiblement abondants 2) Adapter la quantité déposée sur le filament pour cette nouvelle procédure. Ces deux points représentent un travail considérable par rapport aux informations qu'ils vont apporter, c'est pour cette raison qu'ils n'ont pas été envisagés.

Cette comparaison entre l'MC-ICPMS et la consommation totale, montre donc un bon accord entre les résultats analytiques obtenus par les différentes techniques aux incertitudes près. Cette très bonne cohérence permet de valider tous les développements analytiques réalisés pour cette cible et permet aussi de caractériser parfaitement l'isotopie de l'euprémium de cette cible, ce qui est d'une importance capitale pour les codes neutroniques.

6.2.2.2. Cibles ^{155}Gd et ^{156}Gd

Dans le cas de la cible ^{155}Gd , les analyses ont été effectuées, dans un premier temps en MC-ICPMS. Les neutroniciens, ayant déterminés des C/E (écart calculs-expériences)³³ trop importants par rapports aux valeurs usuelles, des analyses complémentaires en TIMS mais aussi en ICPMS quadripolaire ont été réalisées afin de confirmer ou infirmer les résultats analytiques.

Pour analyser la cible en MC ICPMS, la sensibilité instrumentale était de 1 V (10^{-11} A) pour 100 ppb lors des mesures et pour les échantillons enrichis, le signal enregistré sur l'isotope majoritaire était de 6 V. Le biais de masse a été corrigé par la méthode de standard bracketing en utilisant des solutions naturelles de Gd et des valeurs de référence définies en consommation totale [68, 201].

Les mesures en Q-ICPMS ont été réalisées en adoptant des stratégies analytiques différentes sur les échantillons non irradiés et irradiés. La méthode utilisée, pour la cible non

³³ L'écart calculs-expériences traduit le recouvrement entre l'isotopie délivrée par les code de neutronique (C) et celle délivrée par les mesures expérimentales (E)

irradiée) consiste à mesurer d'une part le rapport $^{155}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}$ dans une solution à 6 ppb et d'autre part les rapports $^{152}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}$, $^{154}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}$, $^{157}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}$, $^{158}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}$ et $^{160}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}$ dans une solution à 400 ppb. Sur la cible irradiée, une solution à 5 ppb a été utilisée pour mesurer les rapports $^{155}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}$ et $^{155}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$ et une autre à 100 ppb a servi à mesurer les rapports $^{152}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$, $^{154}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$, $^{158}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$, $^{160}\text{Gd}/^{157}\text{Gd}$. La sensibilité instrumentale était de 1 600 000 cps pour 6 ppb. Les corrections de biais de masse ont été réalisées par la méthode de standard bracketing en utilisant des solutions de Gd naturel. L'ensemble des paramètres analytiques essentiels permettant la mesure juste des rapports isotopiques par Q-ICPMS est présenté dans une récente publication du laboratoire [178].

Les mesures en TIMS ont été effectuées en consommation totale en utilisant des procédures classiques (10^{-11} A en intensité seuil) pour des dépôts de 100 ng. A partir de ces résultats un rapport de référence a été choisi (similairement à l'étude faite sur les terres rares au chapitre 4) afin de corriger les données obtenues par des procédures en multi-collection statiques du fractionnement isotopique. Ces procédures en multistatique, sont effectuées en déposant 2 μg de la cible, et en chauffant progressivement les filaments latéraux jusqu'à atteindre un courant global de $3,5 \times 10^{-11}$ A. Les blancs de cibles ont été mesurés sur l'Isoprobe-T et les cibles irradiées sur le Sector 54.

Pour les analyses TIMS des interférences sont constatées sur les masses 152 u et 154 u. Des analyses qualitatives ont été réalisées afin de savoir quelle pourrait être l'origine de ces interférences mais elles n'ont pas été concluantes. Ces problèmes d'interférences n'ont pas été observés par les techniques à source plasma qui donnent des résultats cohérents entre eux sur les deux rapports $^{152}\text{Gd}/^{155}\text{Gd}$ et $^{154}\text{Gd}/^{155}\text{Gd}$ avec des valeurs inférieures à celles obtenues en TIMS. Ces deux rapports ne seront donc pas quantifiés par la technique TIMS par la suite.

Le Tableau 28 donne les valeurs des rapports isotopiques (non interférés en TIMS) sur les blancs et les incertitudes associées sont données à 2σ . Le rapport isotopique $^{156}\text{Gd}/^{155}\text{Gd}=0,004734(26)$ (2σ , $n=9$) obtenu en consommation totale sur la cible non irradiée va servir de rapport de normalisation pour les analyses en multistatique. Il va permettre de corriger d'un fractionnement $<0,001$ par unité de masse sur les valeurs déterminées en multistatique.

Les mesures en MC-ICPMS, Q-ICPMS et TIMS donnent des résultats cohérents entre eux avec des incertitudes du même ordre de grandeur.

Rapports isotopiques	consommation totale classique (n=9) 100 ng		TIMS Multi-collection statique (n=8) 2 µg		MC-ICPMS (n=3) 100 ppb		Ecart (MC-ICPMS/TIMS) (%)	Q-ICPMS (n=4) 6 ppb / 400 ppb	
	Moyenne	2σ (%)	Moyenne	2σ (%)	Moyenne	2σ (%)		Moyenne	2σ (%)
¹⁵⁶ Gd/ ¹⁵⁵ Gd	0,004736	0,55	Normalisation		0,004740	0,21	-0,08	0,004729	0,25
¹⁵⁷ Gd/ ¹⁵⁵ Gd	0,001623	1,48	0,001607	0,50	0,001606	0,12	0,06	0,001607	0,25
¹⁵⁸ Gd/ ¹⁵⁵ Gd	0,001538	2,60	0,001530	0,78	0,001535	0,39	-0,33	0,001536	0,13
¹⁶⁰ Gd/ ¹⁵⁵ Gd	0,000650	3,70	0,000642	1,25	0,000647	0,30	-0,77	0,000645	0,31

Tableau 28 : Résultats obtenus pour le blanc de la cible non irradiée ¹⁵⁵Gd.

Le Tableau 29 ci-dessous donne les résultats numériques pour la cible irradiée pour tous les rapports isotopiques d'intérêt et la Figure 67 illustre le rapport le plus important pour les codes neutroniques (¹⁵⁶Gd/¹⁵⁵Gd) et le plus faible rapport isotopique (¹⁶⁰Gd/¹⁵⁵Gd). Les incertitudes sont représentées à 2σ dans le tableau et sur la figure.

Rapports isotopiques	consommation totale classique (n=7) 100 ng		TIMS Multi-collection statique (n=4) 2 µg		MC-ICPMS (n=6) 100 ppb		Ecart (MC-ICPMS/TIMS) (%)	Q-ICPMS (n=4) 5 ppb / 100 ppb	
	Moyenne	2σ (%)	Moyenne	2σ (%)	Moyenne	2σ (%)		Moyenne	2σ (%)
¹⁵⁶ Gd/ ¹⁵⁵ Gd	0,19893	0,05	Normalisation		0,19895	0,05	0,01	0,1988	0,30
¹⁵⁷ Gd/ ¹⁵⁵ Gd	0,00634	0,95	0,006319	0,08	0,00633	0,32	0,17	0,00630	0,48
¹⁵⁸ Gd/ ¹⁵⁵ Gd	0,00221	2,3	0,002231	0,13	0,00224	1,8	-0,4	0,00222	1,4
¹⁶⁰ Gd/ ¹⁵⁵ Gd	0,00084	8,3	0,000837	0,60	0,00084	3,6	0,36	0,000826	0,36

Tableau 29 : Rapports isotopiques mesurés sur la cible irradiée de ¹⁵⁵Gd en utilisant les différentes techniques.

L'incertitude sur le rapport ¹⁵⁶Gd/¹⁵⁵Gd obtenu en consommation totale et en MC-ICPMS (sensibilité 1 V pour 100 ppb, signal sur isotope majoritaire 6,5 V) est inférieure au pour mille. En revanche celle obtenue en Q-ICPMS est de l'ordre de 0,4%. Ce niveau d'incertitudes relativement élevé est en adéquation avec le mode d'acquisition en monocollection du spectromètre. Le rapport ¹⁶⁰Gd/¹⁵⁵Gd est déterminé avec une incertitude de 0,5% pour les mesures sur le quadripôle et sur le TIMS (utilisant la procédure multistatique) et seulement de 3,8% sur l'MC-ICPMS en raison d'un signal plus bruité sur les faibles signaux dans le cas de la source ICP. A travers cette comparaison, le Q-ICPMS, qui n'est pas une technique initialement dédiée à l'analyse isotopique, a montré aussi de fortes potentialités pour ces applications notamment pour la mesure de faibles signaux comme le montre la mesure du rapport ¹⁶⁰Gd/¹⁵⁵Gd. Sur tous les autres rapports isotopiques non interférés les incertitudes obtenues sont en accord avec les besoins des neutroniciens. Toutes les techniques utilisées procurent des résultats cohérents entre eux en prenant en compte les incertitudes analytiques.

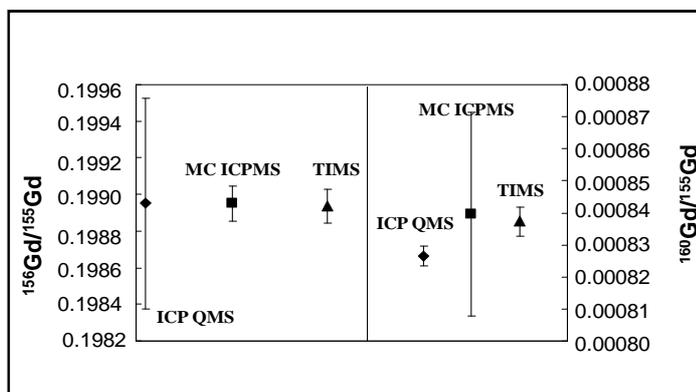


Figure 67 : Intercomparaison sur deux rapports isotopiques ($^{156}\text{Gd}/^{155}\text{Gd}$ et $^{160}\text{Gd}/^{155}\text{Gd}$) entre les 3 techniques utilisées pour la cible ^{155}Gd irradiée.

La seconde cible Gadolinium (cible ^{156}Gd) a aussi fait l'objet d'une intercomparaison entre TIMS et MC-ICPMS. De nouveau en TIMS, la présence d'interférences aux masses 152 et 154 u a été observée. De plus, une nouvelle interférence à la masse 155 u a mis en évidence en raison de la faible abondance isotopique du ^{155}Gd , qui a déjà été discutée par le passé [68, 225]. Celle-ci devait être présente lors de l'analyse de la cible ^{155}Gd mais au vu de l'enrichissement de la cible en ^{155}Gd (à plus de 99%), l'impact de cette interférence sur la mesure des rapports isotopiques était négligeable.

Le Tableau 30 donne les résultats analytiques obtenus sur la cible non irradiée et sur la cible irradiée pour les rapports non interférés en TIMS. Comme précédemment pour l'échantillon ^{155}Gd , les résultats sont cohérents entre eux aux incertitudes près quelle que soit la technique de spectrométrie de masse utilisée (écart TIMS/MC-ICPMS <0,8%). Sur les plus faibles signaux (isotopes ^{158}Gd et ^{160}Gd), le TIMS procure une incertitude de mesure plus faible par rapport à l'MC-ICPMS en raison d'un meilleur rapport signal sur bruit.

Rapports isotopiques	Consommation Totale classique 50 ng				TIMS Multistatique 2 µg				MC-ICPMS 100 ppb			
	Non irradiée (n=10)	2σ (%)	Irradiée (n=4)	2σ (%)	Non irradiée (n=5)	2σ (%)	Irradiée (n=6)	2σ (%)	Non irradiée (n=5)	2σ (%)	Irradiée (n=4)	2σ (%)
$^{157}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}$	0,002068	1,9	0,05131	0,62	Normalisation				0,002084	0,86	0,051227	0,04
$^{158}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}$	0,001590	1,8	0,004744	1,0	0,001576	0,13	0,004737	0,16	0,001576	0,38	0,004737	0,61
$^{160}\text{Gd}/^{156}\text{Gd}$	0,000634	10,4	0,000660	5,5	0,000621	0,32	0,000653	0,92	0,000621	0,64	0,000649	1,54

Tableau 30 : Résultats analytiques sur la cible non irradiée ^{156}Gd et sur la cible irradiée

Cette comparaison sur les trois cibles a permis de montrer que les différentes techniques analytiques mises en œuvre dans cette étude procurent des résultats cohérents entre eux avec des incertitudes en accord avec les besoins des neutroniciens et permet de leur fournir des résultats fiables et robustes. Actuellement, de nouvelles générations d'instruments

vont permettre d'importants progrès avec ce qui concerne les faibles signaux comme cela est étudié par la suite.

6.3. Application en Géosciences : Néodyme extrait d'eaux de rivières

Dans le chapitre 4, des méthodes ont été développées en spectrométrie de masse à thermo-ionisation pour analyser des faibles quantités de matière dans des combustibles nucléaires irradiés. Dans ce domaine la recherche de reproductibilité $<0,1\%$ n'est pas un critère majeur, contrairement la justesse des mesures pour l'ensemble des rapports isotopiques d'un élément donné. Dans le domaine des géosciences, une reproductibilité ($<0,1\%$) et même de l'ordre de quelques ppm [226-228] est recherchée sur des rapports isotopiques d'intérêt comme le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ou le rapport $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Le système radiométrique samarium néodyme (Sm-Nd) est très utilisé dans le domaine des géosciences car il permet à la fois d'accéder à des âges (le ^{143}Nd provient de la décroissance α du ^{147}Sm) et de réaliser du traçage isotopique que ce soit pour des processus de géodynamiques internes ou externes.

Dans le cadre d'une thèse, le laboratoire de Géosciences et Environnement de Toulouse (GET), s'intéresse, à la matière colloïdale (organique et minérale) et au transfert des éléments dans les eaux de rivières (tropicales et boréales). Ces eaux ne possédant initialement de très faibles concentrations en néodyme ($< 0,35$ ppb), l'évaporation de plusieurs centaines de millilitres ne permet la récupération que de quelques nanogrammes de néodyme (2-6 ng). La méthode d'analyse classiquement adaptée au GET ne permet pas d'acquérir des données à partir de quantités aussi faibles. Dans cette partie, la fraction de néodyme issue d'eaux de trois rivières différentes sera analysée par TIMS et MC-ICPMS. Les objectifs de cette étude sont multiples et consistent à :

- Acquérir des données sur les aliquotes prélevées afin i) d'apporter des informations pour la problématique de la thèse (détermination de l'origine des colloïdes ($<0,45\mu$) et de la phase particulaire ($>0,45$), conditions de leur formation), ii) d'apporter des informations sur les étapes de préparation (ultrafiltration, dialyse, séparations chimiques) des différentes fractions et montrer que ces étapes n'engendrent pas de fractionnement isotopique.
- Comparer les résultats obtenus en TIMS et en MC-ICPMS pour des quantités de l'ordre de 2 ng.
- Mettre en place des méthodes de séparation en utilisant l'HPLC (chromatographie liquide haute performance) couplée au Q-ICPMS pour la purification des fractions

de Nd, et étudier la potentialité de cette technique pour des applications en géosciences.

6.3.1. Nature des échantillons

Les eaux de rivières, ici présentées, sont issues de la région nord-ouest de la Russie. La carte reportée ci-dessous (Figure 68) présente les deux zones d'échantillonnage de ces eaux (A et B). Les échantillons analysés au LANIE proviennent des rivières Senga (embouchure avec la rivière Klyazma, région de Pétrushki, notée par la suite Seng), Palojoki (région de Karélie, notée Kar) et Vostochniy (zone de mélange avec le lac Tsipringa, région de Karélie, notée OR).



Figure 68 : Carte de la Russie présentant les deux sites d'échantillonnage :A : région de Karélie et B : Région de Pétrushki

L'ensemble des échantillons qui seront étudiés ici ont fait l'objet d'analyse en ICPMS Q pour déterminer les concentrations des éléments majeurs et traces. Les résultats sont donnés dans les annexes I à L.

Les différents échantillons ont été filtrés, ultrafiltrés ou dialysés sur le terrain afin de séparer en différentes fractions colloïdales les particules contenues dans ces eaux de rivières. Ces protocoles expérimentaux sont décrits dans les références suivantes [229-232]. Deux séries d'échantillons ont été envoyées au LANIE :

- pour la première d'entre elles, les chimies séparatives ont été effectuées au GET avec leurs propres protocoles et seules les analyses isotopiques sont réalisées au LANIE en TIMS.

- Pour la deuxième série, les chimies séparatives ont été mises en œuvre en utilisant les protocoles de séparation du LANIE et les mesures sont effectuées en MC-ICPMS.

6.3.2. Préparation des échantillons

Dans cette étude deux protocoles différents ont été mis en œuvre :

- La première série d'échantillon a été préparée au GET sur la base des protocoles décrits dans [233, 234]. Ce protocole permet la séparation de la fraction de Nd en combinant 2 résines (TRU-Spec et LN-Spec).
- Dans le protocole mis en œuvre au laboratoire la première séparation de la fraction lanthanides est aussi réalisé sur TRU spec suivant un protocole adapté de celui de Pin [6]. La fraction lanthanides récupérée est ensuite séparée avec le système chromatographique haute performance utilisé dans le laboratoire. Afin de visualiser la séparation le système a été couplé à un ICPMS qui joue le rôle du détecteur. L'avantage de disposer de ce couplage lors de la séparation permet 1) de visualiser l'élution de chaque lanthanide, 2) d'évaluer directement le rendement de récupération et donc de connaître la quantité de Nd dont on disposera pour les analyses en TIMS ou en MC ICPMS.

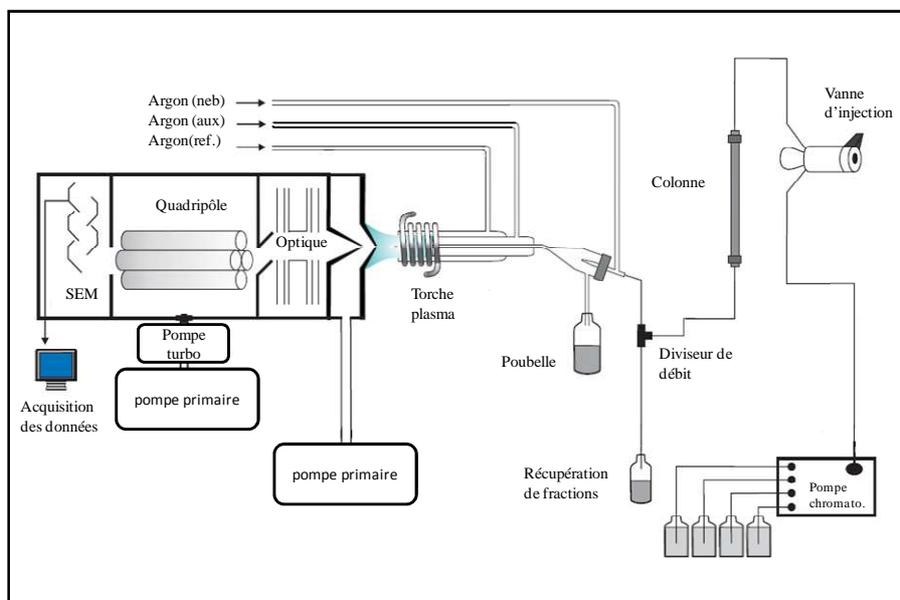


Figure 69 : Schéma du montage de couplage IC -Q-ICPMS

Un tel couplage, qui repose sur les principes de complexation des lanthanides et de leur rétention sur une colonne, est constitué de différentes parties comme le montre le schéma ci-dessus (Figure 69) :

- une vanne d'injection qui permet d'introduire l'échantillon,
- une colonne échangeuse de cation de type LUNA avec une phase stationnaire de type SCX (silice greffée $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OH}$), qui va plus ou moins retenir les lanthanides,
- un diviseur de débit qui permet d'envoyer une partie de l'échantillon vers l'ICPMS (dans notre cas 10%), et la seconde partie vers la récupération de fractions. Une telle division est obtenue en utilisant des capillaires de diamètres différents.
- un ICPMS (X7) qui va permettre de détecter les lanthanides

Contrairement aux combustibles nucléaires (cf. chromatogramme du paragraphe 4.2.4.2.) où un mode isocratique est utilisé durant les 30 premières minutes afin d'obtenir une meilleure sélectivité de la séparation de Eu, Gd, Sm, dans ce cas c'est la séparation de Sm et Nd qui a guidée les conditions d'élution. La colonne est initialement conditionnée dans du HMB (acide 2-hydroxy-méthylbutyrique) à 0,102M (pH=3,6). L'élution des lanthanides est réalisée à l'aide d'un gradient de HMB allant de 0 à 100% de HMB à 0,2M et pH=4,5 en 45min (le HMB à 0,102M diminue alors). Un tel gradient permet, par rapport au mode isocratique (c'est-à-dire où la phase mobile reste identique durant toute la séparation) de i) d'améliorer la sélectivité de la séparation et de mieux séparer le néodyme et le samarium (élément qui interfère le néodyme aux masses 144, 148 et 150 u.), ii) réduire le temps de la séparation. La Figure 70 présente le chromatogramme obtenu pour la séparation d'une eau de rivière. La fraction de néodyme est alors récupérée au alentour de 19 min (prélèvement compris entre 18 min et 21,5 min) (Figure 70). Puis le gradient va permettre d'accélérer l'élution des éléments restant fixés sur la colonne c'est-à-dire les terres rares les plus légères. Sur les eaux, les rendements de séparation sont maximaux (60 à 90%) pour l'ensemble des fractions récupérées.

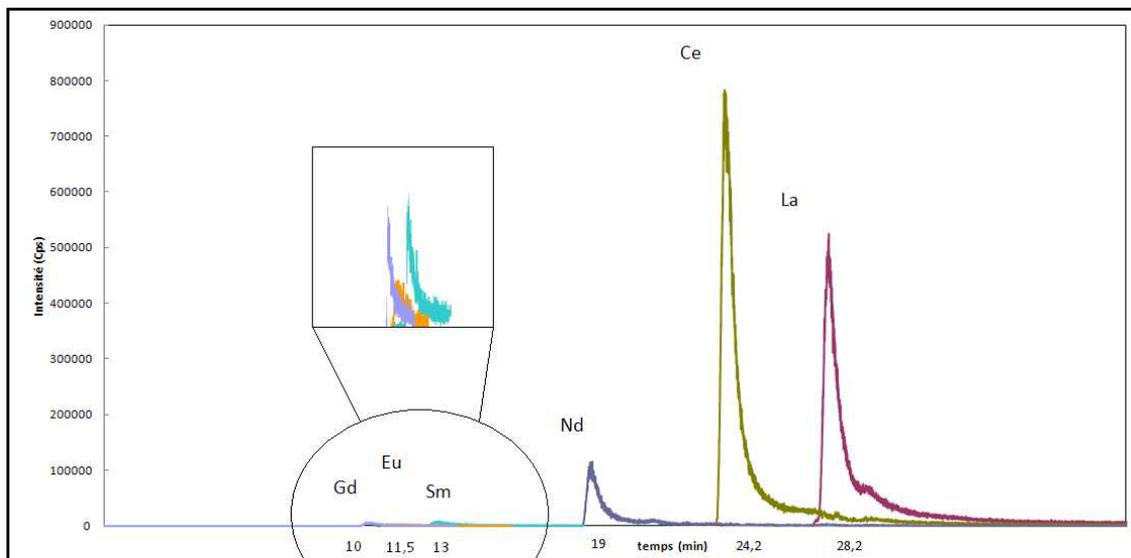


Figure 70 : Chromatogramme obtenu pour la séparation des lanthanides contenus dans les eaux de rivières

L'échantillon est porté ensuite à sec et repris dans de l'acide nitrique 8 M (3 mL). Les échantillons sont ensuite portés à sec et dilués dans HNO₃ 0,5 M afin d'obtenir des solutions à environ 2 ppb pour l'analyse en MC-ICPMS.

6.3.3. Résultats analytiques

6.3.3.1. Standard isotopique, blancs de chimie, et validation de la séparation

Que ce soit en TIMS ou en MC-ICPMS des échantillons du standard JNd1-1 ont été analysés de façon régulière pendant la session analytique (solution diluée à 2 ppb pour l'ICP, dépôt de 2 ng pour le TIMS). Les rapports isotopiques moyens et le ϵ_{Nd} sont donnés dans le Tableau 31. La valeur ϵ_{Nd} est obtenue à partir de la formule suivante :

$$\epsilon_{Nd} = \left(\frac{\left(\frac{{}^{143}Nd}{{}^{144}Nd} \right)}{\left(\frac{{}^{143}Nd}{{}^{144}Nd} \right)_{CHUR}} - 1 \right) \times 10^4 \quad (6.1)$$

avec $({}^{143}Nd/{}^{144}Nd)_{CHUR} = 0,512638^{34}$.

Les données ont été filtrées à 2σ plusieurs fois de sorte à supprimer toutes les valeurs potentiellement aberrantes. Pour les mesures en consommation totale, le signal collecté moyen est de $22 \times 10^{-11} A$ avec une large gamme de courant d'ions qui varie de $0,8 \times 10^{-11} A$ à $57 \times 10^{-11} A$ de signal sur l'isotope ${}^{144}Nd$. En MC-ICPMS, la sensibilité est d'environ 200 mV de signal soit $0,2 \times 10^{-11} A$ pour 2 ppb. La valeur de référence indiquée est celle obtenue par

³⁴ CHUR : CHondritic Uniform Reservoir

Tanaka et al. [193]. Dans le Tableau 31, les analyses en consommation totale donnent des reproductibilités de 400 ppm soit ϵ_{Nd} de ± 4 . En revanche les données obtenues en MC-ICPMS pour la même quantité de matière procurent des reproductibilités bien meilleures de l'ordre de la dizaine de ppm soit ϵ_{Nd} de $\pm 0,1$ démontrant ainsi toutes les potentialités de l'instrument pour les faibles quantités.

Techniques utilisées	n	$^{143}Nd/^{144}Nd$	ϵ_{Nd}
TIMS (2 ng)	20	0,51204(20)	-12 \pm 4
MC-ICPMS (2 ppb)	24	0,512093(7)	-10,64 \pm 0,13
Valeur de Référence [193]		0,512115(7)	-10,2(2)

Tableau 31 : Résultats obtenus en TIMS et en MC-ICPMS sur le standard de Néodyme JNdi-1. Les incertitudes finales exprimées sont égales à $2\sigma/\sqrt{n}$

Afin de valider les étapes de séparation chimique mises en place pour la deuxième série d'échantillons et de vérifier l'absence de contamination en néodyme, trois aliquotes du standard JNdi-1 contenant 2 ng de Nd ont été préparées dans les mêmes conditions que les eaux de rivières de la seconde série et analysées par MC-ICPMS. Les trois mesures ont donné un rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$ égal à 0,512117(38) soit un ϵ_{Nd} de $-10,1 \pm 0,7$. Cette valeur est cohérente avec valeur de référence mais aussi avec la valeur déterminée sur ce standard en MC-ICPMS aux incertitudes près validant ainsi la séparation mise en place dans cette étude. Comme aucun biais n'est observé entre les deux valeurs mesurées en MC-ICPMS, cela signifie que la contamination en néodyme naturelle est inférieure à 0,1 ng puisque les calculs montrent qu'au dessus de cette valeur un biais de 1 ϵ_{Nd} serait observé. Ces observations valident donc les séparations mises au point sur de si faibles quantités.

6.3.3.2. Eaux de rivières

La première série (eaux des rivières Karélie (région de Karélie) et Seng (région de Petrushki)) a été analysée en utilisant la méthode de consommation totale développée dans le chapitre 4. Quel que soit l'échantillon le premier dépôt analysé contenait environ 2 ng de néodyme puis en fonction des premiers résultats obtenus, la quantité a été adaptée. Les données ont été traitées avec le filtre décrit dans le chapitre 5. Ainsi le Tableau 32, récapitule le nombre de dépôts effectués pour chaque échantillon de la rivière Seng et Kar, le ϵ_{Nd} moyen trouvé pour chaque échantillon, et l'incertitude associée à cette valeur.

N°	Nom	n	ϵ_{Nd}	Incertitudes
1	Seng-1/100 μ	0/2	-	-
2	Seng-1/100kDa	3/5	-18	4
3	Seng-1/10kDa	3/3	-	-
4	Seng-1/1kDa	2/3	-8	8
5	Kar-1/100 μ m	5/5	-39	4
6	Kar-1/20 μ m	5/5	-39	4
7	Kar-1/0,8 μ m	2/3	-38	8
8	Kar-1/0,45 μ m	2/2	-22	8
9	Kar-1/0,1 μ	2/3	-40	8
10	Kar-1/100kDa	2/3	-30	8
11	Kar-1/10kDa	4/5	-41	4

Tableau 32 : Résultats obtenus sur la série d'eaux de rivières analysées en TIMS pour des quantités déposées de 2 ng. Le rapport x/y dans la colonne appelée n indique que x analyses sont exploitables sur y analyses effectués.

Ainsi, les échantillons 1 et 3 n'ont pas fourni des résultats exploitables : dans le cas de l'échantillon 1, une contamination en Sm s'est produite (problème au niveau des chimies séparatives) et dans le cas de l'échantillon 3, les valeurs n'étaient pas cohérentes entre elles. Les origines de cette incohérence n'ont pas été identifiées. Les incertitudes pour les échantillons ont été évaluées en externe à partir des incertitudes du standard précédemment déterminées, auxquelles ont été appliquées un coefficient, en fonction des conditions analytiques (signal collecté...) et du nombre de mesures effectuées.

Sur le plan analytique, les résultats des ϵ_{Nd} sont cohérents entre eux. Les incertitudes rendues pour ces deux échantillons sont de quelques ϵ_{Nd} (4 ou 8). Pour l'échantillon 10, une valeur significativement différente des autres a été obtenue. Deux possibilités sont envisageables pour cet échantillon. Nous y reviendrons plus tard dans la partie interprétation.

La deuxième série d'échantillons a été analysée en utilisant le Neptune équipé d'un système Apex, un désolvateur, qui permet de gagner en sensibilité (voir chapitre 1). La sensibilité mesurée était de 420 V/ppm, augmentant ainsi la sensibilité d'un facteur 12. Les résultats sont reportés dans le Tableau 33 pour les deux rivières étudiées sur cette série. Lors de ces analyses, un signal résiduel de 2×10^{-14} A a été observé sur l'isotope ^{147}Sm . Cette faible contamination de la fraction Nd en Sm peut s'expliquer par un décalage temporel au niveau du couplage entre l'arrivée de l'élément dans l'ICPMS et la récupération. Ce décalage a été corrigé par la suite mais dans le cas des échantillons de cette série les données ont donc été corrigées de l'interférence. La correction appliquée a été validée en analysant deux échantillons de standard JNdi-1 à 2 ppb volontaire contaminé par 24 et 48 ppt de samarium (respectivement environ 1,3 mV et 2,5 mV de signal sur ^{147}Sm soit $1,3 \times 10^{-14}$ A et $2,5 \times 10^{-14}$ A). Un ϵ_{Nd} de $-10,2 \pm 0,4$ a été déterminé, cohérent avec les mesures effectuées sur le standard

non contaminé aux incertitudes près validant de ce fait la correction réalisée. Le biais de masse, qui varie de 6% sur les 3 journées de manipulations, a été corrigé en interne à l'aide du rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0,7219$. Durant ces analyses le courant d'ions collecté sur l'isotope ^{144}Nd était d'environ 0,200 V soit 2×10^{-12} A. Dans le cas des échantillons 10 et 11, seuls $6,5 \times 10^{-13}$ A et $9,5 \times 10^{-13}$ A de signal ont été respectivement enregistrés sur ce même isotope. Afin d'évaluer au mieux l'incertitude, la valeur trouvée sur le standard a été majorée en prenant en compte le signal collecté mais aussi l'écart entre les deux ou trois répliques.

N° Ech	Nom	n	ϵ_{Nd}	Incertitudes
6	OR-1/20 μm	2	-30,7	0,6
7	OR-1/0,1 μm	2	-31,0	0,3
8	OR-1/100kDa	2	-30,9	0,3
9	OR-1/10kDa	3	-31,1	1,0
10	OR-1/1kDa	2	-28,2	1,0
13	OR-1/1kDa-bis	2	-30,6	1,0
11	Seng-1/100 μm	2	-12,7	1,0
12	Seng-1/10kDa	3	-14,2	0,6

Tableau 33 : Résultats obtenus sur la série d'eaux de rivières analysée en MC-ICPMS sur le Neptune

De manière comparative, les deux techniques donnent des résultats cohérents entre eux aux incertitudes près pour le seul échantillon commun aux deux séries : l'échantillon Seng. L'MC-ICPMS a permis d'obtenir des résultats sur les deux fractions qui ont échoués en TIMS (cf ci-dessus). Les incertitudes obtenues sur cette nouvelle génération d'instrument sont beaucoup plus faibles que celles déterminées à partir des méthodes de consommation totale en raison notamment d'une meilleure sensibilité de l'instrument.

6.3.4. Interprétations des résultats

Durant ces études sur ces régions, E. Vasyukova [229] a montré qu'il y avait une forte corrélation entre la concentration en fer et les concentrations en terres rares au sein des fractions colloïdales. Les concentrations de Fe et de Nd pour chaque échantillon ont donc été représentées sur la Figure 71 ci-dessous et montre en effet une corrélation. En revanche, il n'existe peu ou pas de corrélation avec le carbone organique présent dans les eaux de rivières.

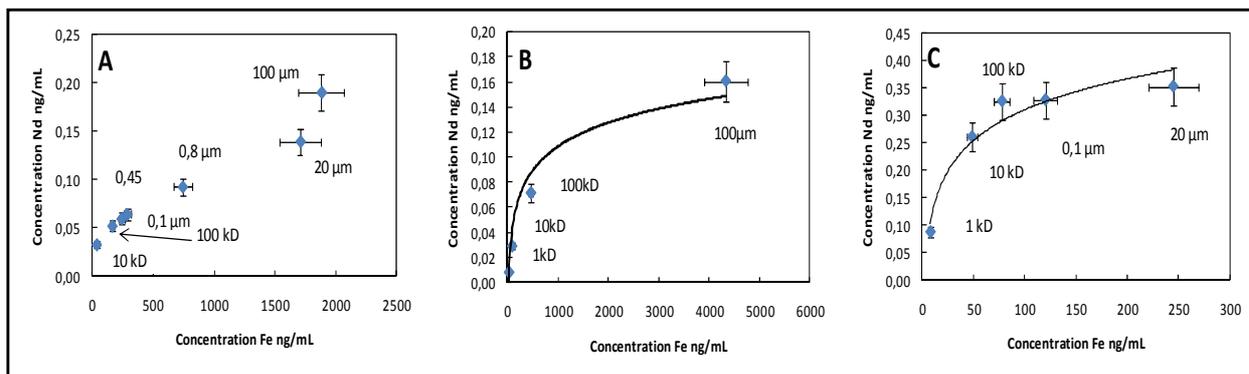


Figure 71 : Corrélation entre la concentration de Fe et de Nd dans les échantillons d'eaux de rivière (A : kar, B : Seng, C : Or)

Sur les deux séries, en tenant compte des incertitudes, la signature isotopique est homogène que ce soit pour les fractions particulaires ($>0,45\mu\text{m}$) ou pour les fractions colloïdales ($<0,45\mu\text{m}$). Ce résultat traduit vraisemblablement une origine unique de la matière qui constitue les colloïdes. La signature isotopique très différente observée entre les différentes rivières est liée à la nature lithologique des bassins versants où circulent ces rivières. Les rivières Kar et Or (Karélie) présentent des signatures isotopiques proches mais légèrement différentes. En effet la géologie de la région Karélie se caractérise par la présence d'une forte diversité géologique (roches mafiques et granitiques) présentant un âge important (archéen). Cela explique les ϵ_{Nd} très négatifs (-30 à -40). Seul l'échantillon Kar-1/0,45 μm donne une signature isotopique différente des autres échantillons. Deux possibilités sont envisagés pour expliquer un tel écart : i) Soit le ϵ_{Nd} mesuré est réellement différent des autres, ii) soit le faible signal collecté ($0,2\text{-}0,3 \times 10^{-11}\text{A}$) pour cet échantillon biaise de façon significative la mesure. Cette hypothèse semble la plus probable puisqu'aucun autre échantillon ne présente un tel écart.

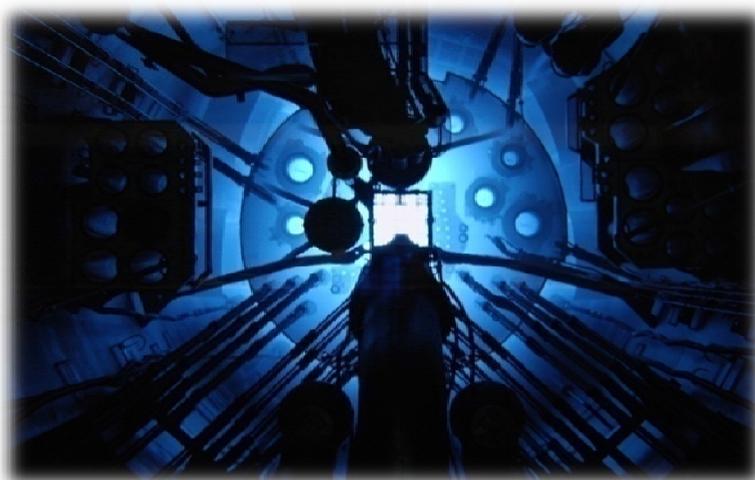
6.4. Conclusion du chapitre

Les différentes techniques utilisées pour l'analyse isotopique ont été comparées tout au long de ce chapitre au travers de différents types d'échantillons : standard, eaux de rivière ou combustibles irradiés. Cette étude avait pour principaux objectifs de positionner les développements réalisés en TIMS par rapport aux autres techniques de spectrométrie de masse et par rapports aux récentes avancées technologiques.

Ainsi la première partie de ce chapitre s'est consacrée à l'étude de cibles COFIT à l'aide de TIMS, MC-ICPMS et Q-ICPMS. Les résultats ont permis de valider des résultats considérés comme critiques pour les codes neutroniques. Les différentes techniques ont montré leurs avantages et leurs inconvénients, notamment dans le cadre de la mesure des faibles signaux.

Dans un autre domaine d'application des mesures isotopiques : les géosciences, les performances d'une nouvelle génération d'MC-ICPMS et les procédures mises au point dans le chapitre 4 pour la mesure des faibles quantités de néodyme ont été comparées. Contrairement au nucléaire dans ce domaine de recherche, une meilleure reproductibilité doit être privilégiée par rapport à la justesse puisque tous les rapports isotopiques sont normalisés par rapport à une valeur de référence. Les comparaisons ont montré, à de si faibles quantités (2 ng), des résultats cohérents entre eux mais qu'une meilleure reproductibilité est obtenue avec cette nouvelle génération d'MC-ICPMS comparée à la consommation totale en raison notamment de nouveaux équipements qui permettent d'améliorer la sensibilité. Durant cette étude sur les eaux de rivière deux points importants ont été aussi abordés : i) la validation des protocoles de chimie séparative sur résines dans le cas de la séparation de faibles quantités de matière et ii) la mise au point et la validation d'un couplage chromatographie ionique-ICPMS pour la séparation des lanthanides.

Conclusion générale et perspectives



Effet Tcherenkov

C'est dans le cadre d'un projet majeur du CEA : le projet COFIT et plus particulièrement les expériences PROFIL que s'est inscrite cette étude. La réussite de ces expériences repose, entre autres, sur la mesure d'isotopes ou d'éléments présents en faibles quantités après irradiation. Dans ce contexte, il était nécessaire de réduire considérablement les quantités analysables lors de la mise en œuvre des techniques d'analyses et l'étude a plus spécifiquement portée sur la réduction des quantités en spectrométrie de masse à thermo-ionisation. Cette technique, qui permet d'analyser un échantillon déposé sur un filament est utilisée pour mesurer des rapports isotopiques dans de nombreux domaines et plus particulièrement dans le nucléaire car elle présente de nombreux avantages (robustesse, maturité...). Afin de détecter et analyser ces faibles quantités, 4 grands axes d'orientation ont été étudiés.

L'axe d'étude prioritaire est la mise au point de méthodes permettant l'analyse de ces faibles quantités. Les développements se sont naturellement orientés vers la méthode de consommation totale très utilisée dans le domaine du nucléaire. Les méthodes ainsi développées ont été validées par des outils analytiques et statistiques sur des échantillons naturels pour des quantités de quelques nanogrammes. L'analyse de ces faibles signaux sur cages de Faraday nous a aussi conduits à retraiter les données obtenues en mettant en place des filtres qui permettent un gain en justesse et en reproductibilité de l'ordre de 0,05%. Les données obtenues lors de ces étapes de validation ont permis aussi d'évaluer le comportement des échantillons par rapport à la loi empirique de Rayleigh. A la suite de ces premiers développements, des échantillons de combustibles irradiés ont été analysés. Les mesures ont permis d'atteindre l'objectif premier de la thèse puisque i) des mesures isotopiques du Nd ont été réalisées pour des quantités déposées de 2 ng réduisant ainsi les quantités déposées d'un facteur 150 par rapport aux procédures en multicollecion statique et d'un facteur 50 par rapport aux consommations totales classiques, ii) les justesses obtenues sont de l'ordre de 0,2% et permettent donc la validation des mesures iii) les incertitudes rendues sur ces mesures sont en adéquation avec les attentes des neutroniciens (<1%).

Des essais sur des échantillons naturels ont ensuite été réalisés à des quantités inférieures en utilisant la consommation totale sur des détecteurs récemment implantés sur les spectromètres : les Channeltron. Il a été possible ainsi d'analyser des échantillons jusqu'à 500 fg à de très bonnes justesses au détriment de la reproductibilité puisque celle-ci peut atteindre quelques pourcents. Au travers de ces mesures, la problématique du système de détection, second axe d'orientation de l'étude, a été abordée. Les résultats des mesures isotopiques sur l'euporium ont montré que la principale limitation de l'utilisation de ces détecteurs en

multicollection provient de l'optimisation et de la calibration entre les différents détecteurs. De nouveaux détecteurs plus sensibles et plus stables sont de plus en plus développés afin de limiter les problèmes liés aux multiplicateurs d'électrons et c'est essentiellement dans des nouvelles résistances associées aux cages de Faradays que réside l'avenir proche de la mesure de faibles signaux. L'association dans un bloc multi-collecteur de cages possédant des résistances variant de 10^{10} à $10^{12} \Omega$ permettent de travailler sur une large gamme dynamique. D'autres types de détecteurs présentent aussi de fortes potentialités pour l'analyse de faibles quantités mais ils sont encore pour la plupart au stade expérimental et donc très peu utilisés même si des constructeurs ont commencé à développer des instruments utilisant certains de ces nouveaux détecteurs (par exemple : les réseaux de micro-cages de Faraday). Les potentialités de ce type de détecteur ont déjà été testées et montrent que des reproductibilités inférieures au pour mille peuvent être atteintes. Néanmoins, des développements sur des applications réelles sont maintenant nécessaires.

Le troisième axe concerne un point essentiel de la spectrométrie de masse à thermo-ionisation : les techniques de dépôts. Dans cette partie, la forme physico-chimique du dépôt a été étudiée et une nouvelle méthode de dépôt a ainsi été mise au point afin d'améliorer l'homogénéité du dépôt. L'avantage analytique de cette méthode a été démontré puisqu'elle i) procure un meilleur rendement d'ionisation, ii) n'induit pas de biais au niveau de la mesure et iii) démontre une meilleure robustesse de la méthode. Les études menées dans cette étude ne constituent néanmoins qu'un préambule à des développements plus poussés qui ont pour objectifs i) d'augmenter le rendement d'ionisation afin de collecter beaucoup plus de signal pour une même quantité déposée ii) d'améliorer la stabilité du signal. Ces améliorations sont difficiles à mettre en œuvre puisque chaque élément d'intérêt nécessite des développements spécifiques en fonction de ses propriétés physico-chimiques. Néanmoins, elles permettraient de réduire des quantités de matières analysables non seulement sur les éléments déjà étudiés dans ces travaux mais surtout sur des éléments plus difficilement ionisables ou des éléments analysés quotidiennement au laboratoire tels que l'uranium ou le plutonium.

Dans un quatrième axe qui concerne la comparaison des techniques d'analyses isotopiques, les potentialités pour les faibles signaux des différents spectromètres de masses utilisés pour l'analyse isotopique (TIMS, MC-ICPMS) ont été étudiées pour des applications différentes : le nucléaire et les géosciences. Un intérêt plus particulier a été porté dans cette partie aux étapes de séparations chimiques que ce soit sur résines échangeuses d'ions ou par chromatographie ionique. Cette intercomparaison a permis dans un premier temps de valider les développements analytiques réalisés et de fournir aux neutroniciens des données

isotopiques les plus justes possibles. Dans un second temps cette intercomparaison a mis en évidence les avantages et les fortes potentialités i) du couplage chromatographie ionique-ICPMS, afin de visualiser l'éluion et d'avoir une idée précise du rendement de récupération, ii) des nouvelles générations d'MC-ICPMS pour l'analyse de faibles quantités de matière. Les sensibilités des spectromètres de masse de ce type permettent d'ouvrir de nouvelles perspectives que ce soit dans le domaine du nucléaire ou des géosciences.

Au travers de ces quatre grands axes d'orientations, les objectifs fixés par la thèse : l'analyse de faibles quantités de matière en TIMS de combustibles nucléaires pour des mesures isotopiques du Nd ont été atteints en réduisant d'un facteur 150 les quantités analysables sur cet élément. Cette réduction des quantités tout au long des étapes de préparation et de mesure permet de répondre aux exigences réglementaires de plus en plus fortes dans les laboratoires du nucléaire en matière de radioprotection. Ainsi, à l'avenir la réduction des quantités analysées passe donc par les développements réalisés par les constructeurs que ce soit au niveau des systèmes de détection ou de la source d'ionisation afin d'obtenir des instruments de plus en plus sensibles. En TIMS, des développements au niveau continuent à être réalisés au niveau du laboratoire en cherchant à accroître le rendement d'ionisation en contrôlant la technique de dépôt de l'échantillon. Ils s'accompagnent de développements en parallèle sur les techniques de séparation avec le développement de la micro-fluidique et la mise en œuvre de couplage LC-ICPMS pour les mesures isotopiques.

Références Bibliographiques

- [1] Pillon S., Sudreau F., Gaillard-Groleas G., Contribution of Phenix to the development of transmutation fuels and targets in sodium fast breeder reactors, *Nucl. Technol.*, 153 (2006), 264-273.
- [2] Marimbeau P., Ferroud-Plattet M.P., Isnard H., Geertsen V., Herlet N., Bienvenu P., Excoffier E., Eymard S., Leveque P., Dossier synthétique de présentation technique de l'expérience PROFIL-R et des développements expérimentaux menés en vue des analyses isotopiques post-irradiatoires associées, *Commissariat à l'Energie Atomique RT 06-334*, (2007), pp 97.
- [3] Tommasi J., Dupont E., Marimbeau P., Analysis of sample irradiation experiments in Phenix for JEFF-3.0 nuclear data validation, *Nucl. Sci. Eng.*, 154 (2006) 119-133.
- [4] Tommasi J., Nogurere G., Analysis of the PROFIL and PROFIL-2 sample irradiation experiments in Phenix for JEFF-3.1 nuclear data validation, *Nucl. Sci. Eng.*, 160 (2008) 232-241.
- [5] Chartier F., Aubert M., Pilier M., Determination of Am and Cm in spent nuclear fuels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry and isotope dilution thermal ionization mass spectrometry after separation by high-performance liquid chromatography, *Fres. J. Anal. Chem.*, 364 (1999) 320-327.
- [6] Quidelleur S., Granet M., Laszak I., Isnard H., Pons-Branchu E., Brennetot R., Caussignac C., One step U-Pu-Cs-Ln-steel separation using TRU preconditioned extraction resins from Eichrom for application on transmutation targets, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 280 (2009) 507-517.
- [7] Isnard H., Bienvenu P., Bonnerot J.M., Bourdot P., Brochard E., Eymard S., Ferlay G., Gautier C., Leveque P., Mialle S., Avancement des expériences d'irradiation PROFIL-R dans Phénix : synthèse des premiers résultats expérimentaux et perspectives, *Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Saclay NT 10-041*, (2010) pp. 75.
- [8] Thomson, Rays of Positive Electricity, *Proc. Roy Soc. A*, 89 (1913) 1-20.
- [9] Dempster A.J., A new method of positive ray analysis, *Phys. Rev.*, 11 (1917) 316.
- [10] Aston F.W., A positive ray spectrograph, *Phys. Rev.*, 11 (1918) 316.
- [11] Aston F.W., The mass spectra of chemical elements, *Phil. Mag.*, 38 (1919) 707.
- [12] Aston F.W., Isotopes and Atomic Weights, *Nature*, 105 (1920) 617.
- [13] Mattauch J., Herzog R., Über einen neuen Massenspektrographen, *Z. Phys.*, 89 (1934) 786-795.
- [14] Nier A.O., A Mass Spectrometer for Routine Isotope Abundance Measurements, *Rev. Sci. Instrum.*, 11 (1940) 212-217.
- [15] Parkins W.E., The Uranium Bomb the Calutron, and the Space-Charge Problem, *Physics Today*, 45 (2005).
- [16] Cameron A.E., Eggers D. F. Jr., An Ion "Velocitron", *Rev. Sci. Instrum.*, 19 (1948) 605-607.
- [17] Paul W., Steinwedel H., Ein neues massenspektrometer ohne magnetfeld, *Z. Naturforsch., A : J. Phys. Sci.*, 8 (1953) 448-450.
- [18] Hipple J.A., Sommer H., Thomas H.A., A Precise Method Of Determining The Faraday By Magnetic Resonance, *Phys. Rev.*, 76 (1949) 1877-1878.
- [19] Comisarow M., Marshall A.G., Frequency-Sweep Fourier-Transform Ion-Cyclotron Resonance Spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, 26 (1974) 489-490.
- [20] Munson M.S.B., Field F.H., Chemical Ionization Mass Spectrometry.2. Esters, *Journal Of The American Chemical Society*, 88 (1966) 4337-4345.
- [21] Dole M., Mack L.L., Hines R.L., Mobley R.C., Ferguson L.D., Alice M.B., Molecular Beams Of Macroions, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 2240-2249.
- [22] Beckey H.D., Field ionization mass spectrometry, *Research/Development*, 20 (1969) 26-29.
- [23] Carroll D.I., Dzidic I., Stillwell R.N., Haegele K.D., Horning E.C., Atmospheric-Pressure Ionization Mass-Spectrometry - Corona Discharge Ion-Source For Use In Liquid Chromatograph Mass Spectrometer-Computer Analytical System, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 2369-2373.
- [24] Macfarlane R.D., Torgerson D.F., Cf-252-Plasma Desorption Time-Of-Flight Mass-Spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 21 (1976) 81-92.
- [25] Barber M., Bordoli R.S., Sedgwick R.D., Tyler A.N., Fast Atom Bombardment Of Solids As An Ion-Source In Mass-Spectrometry, *Nature*, 293 (1981) 270-275.
- [26] Houk R.S., Mass-Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas, *Anal. Chem.*, 58 (1986) A97-A105.
- [27] Yamashita M., Fenn J.B., Electrospray Ion-Source - Another Variation On The Free-Jet Theme, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 4451-4459.
- [28] Yamashita M., Fenn J.B., Negative-Ion Production With The Electrospray Ion-Source, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 4671-4675.
- [29] Nier A.O., A Mass Spectrometer For Isotope And Gas Analysis, *Rev. Sci. Instrum.*, 18 (1947) 398-411.
- [30] Makarov A., Electrostatic axially harmonic orbital trapping: A high-performance technique of mass analysis, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 1156-1162.

- [31] Stoeckli M., Chaurand P., Hallahan D.E., Caprioli R.M., Imaging mass spectrometry: A new technology for the analysis of protein expression in mammalian tissues, *Nat. Med.*, 7 (2001) 493-496.
- [32] Langmuir I., Kingdon K.H., *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser.*, A107 (1925) 61-79.
- [33] Haynes W. M. "Mickey", Lide D.R., Handbook of chemistry and physics online 91th edition internet version 2011, disponible sur : <http://www.hbcpnetbase.com/> (2011).
- [34] Wall R., Jacobson D., Thermionic Work Function Of Chemically Vapor-Deposited Rhenium On Tungsten, *J. Mat. Eng.*, 11 (1989) 197-200.
- [35] Lugmair G.W., Scheinin N.B., Marti K., Search For Extinct Sm-146.1. Isotopic Abundance Of Nd-142 In Juvinas Meteorite, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 27 (1975) 79-84.
- [36] Li C.F., Chen F.K., Li X.H., Precise isotopic measurements of sub-nanogram Nd of standard reference material by thermal ionization mass spectrometry using the NdO⁺ technique, *Int. J. Mass Spectrom.*, 266 (2007) 34-41.
- [37] Depaolo D.J., Wasserburg G.J., Nd isotopic variations and petrogenic model, *Geophys. Res. Lett.*, 3 (1976) 249-252.
- [38] Harvey J., Baxter E.F., An improved method for TIMS high precision neodymium isotope analysis of very small aliquots (1-10 ng), *Chem. Geol.*, 258 (2009) 251-257.
- [39] Thirlwall M.F., High-Precision Multicollector isotopic analysis of low-levels of Nd as oxide, *Chem. Geol.*, 94 (1991) 13-22.
- [40] Chen J.H., Edwards R.L., Wasserburg G.J., U-238, U-234 and Th-232 in seawater, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 80 (1986) 241-251.
- [41] Edwards R.L., Chen J.H., Wasserburg G.J., U-238 U-234-Th-230-Th-232 systematics and the precise measurement of time over the past 500000 years, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 81 (1987) 175-192.
- [42] Studier M.H., Moore L.P., Sloth E.N., Chemistry of uranium in surface ionization sources, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 133-134.
- [43] M. Kraiem, K. Mayer, T. Gouder, A. Seibert, T. Wiss, J.P. Hiernaut, Filament chemistry of uranium in thermal ionisation mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 1138-1144.
- [44] Jakopic R., Richter S., Kuhn H., Aregbe Y., Determination of Pu-240/Pu-239, Pu-241/Pu-239 and Pu-242/Pu-239 isotope ratios in environmental reference materials and samples from Chernobyl by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and filament carburization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 815-821.
- [45] Jakopic R., Richter S., Kuhn H., Benedik L., Pihlar B., Aregbe Y., Isotope ratio measurements of pg-size plutonium samples using TIMS in combination with "multiple ion counting" and filament carburization, *Int. J. Mass Spectrom.*, 279 (2009) 87-92.
- [46] Doucelance R., Mesure des compositions isotopiques de plomb par spectrométrie de masse à Thermo-ionisation méthode du "double spike", géosciences, Paris, (2000) pp. 343.
- [47] Akishin P.A., Nikitin O.T., Panchenkov G.M., A new effective ionic emitter for the isotopic analyses of lead, *Geokhimiya*, 5 (1957) 425.
- [48] Cameron A.E., Smith D.H., Walker R.L., Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 525-526.
- [49] IsotopX, Isoprobe-T instrument Guide (document constructeur).
- [50] Inghram M.G., Chupka W.A., Surface Ionization Source Using Multiple Filaments, *Rev. Sci. Instrum.*, 24 (1953) 518-520.
- [51] Birck J.L., The precision and sensitivity of thermal ionisation mass spectrometry (TIMS): An overview of the present status, *Geostandard. Newslett.*, 25 (2001) 253-259.
- [52] Eberhardt A., Delwiche R., Geiss J., Isotopic Effects In Single Filament Thermal Ion Sources, *Z. Naturforsch. A : Astrophys. Phys. Phys. Chem.*, A 19 (1964) 736-740.
- [53] Kanno H., Isotopic Fractionation In A Thermal Ion Source, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 1808-1812.
- [54] Habfast K., Introduction to fractionation correction, ressource en ligne : <http://www.khabfast.de/hobby/fractionation.html> (2011).
- [55] Habfast K., Fractionation In The Thermal Ionization Source, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 51 (1983) 165-189.
- [56] Habfast K., Fractionation correction and multiple collectors in thermal ionization isotope ratio mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 176 (1998) 133-148.
- [57] Rameback H., Berglund M., Kessel R., Wellum R., Modelling isotope fractionation in thermal ionisation mass spectrometry filaments having diffusion controlled emission, *Int. J. Of Mass Spectrom.*, 216 (2002) 203-208.
- [58] Dodson M.H., A theoretical study of use of internal standards for precise isotopic analysis by surface ionization technique.1. General first-order algebraic solutions, *J. Sci. Instrum.*, 40 (1963) 289-295.

- [59] Russell W.A., Papanastassiou D.A., Tombrello T.A., Ca isotope fractionation on earth and other solar-system materials, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42 (1978) 1075-1090.
- [60] Habfast K., Note on fractionation for Nd isotopes ratios, Simulation of Nd-fractionation A ressource en ligne : <http://www.khabfast.de/hobby/recentNews.html>.
- [61] McNaught A.D., Wilkinson A., IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd edition, (1997).
- [62] Ramakumar K.L., Fiedler R., Calibration procedures for a multicollector mass spectrometer for cup efficiency, detector amplifier linearity, and isotope fractionation to evaluate the accuracy in the total evaporation method, *Int. J. Mass Spectrom.*, 184 (1999) 109-118.
- [63] Romkowski M., Franzini S., Koch L., Mass-Spectrometric analysis of sub-nanocurie samples of Uranium and Plutonium, 8th Annual ESARDA Symposium, London, (1987) 111-113.
- [64] Callis E.L., Abernathy R.M., High-Precision Isotopic Analyses Of Uranium And Plutonium By Total Sample Volatilization And Signal Integration, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 103 (1991) 93-105.
- [65] Fiedler R., Total evaporation measurements - experience with Multi-Collector Instruments and a Thermal Ionization Quadrupole Mass-Spectrometer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* (1995) 91-97.
- [66] Fiedler R., Donohue D., Grabmueller G., Kurosawa A., Report on preliminary experience with total evaporation measurements in Thermal Ionization Mass-Spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 132 (1994) 207-215.
- [67] Zimmerman A., Stein H.J., Hannah J.L., Tuttas D., Yang G., Beitscher B., Instrumental mass fractionation overcome by total evaporation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71 (2007) A1176-A1176.
- [68] Dubois J.C., Retali G., Cesario J., Isotopic Analysis of rare-earth elements by total vaporization of samples in Thermal Ionization Mass-Spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 120 (1992) 163-177.
- [69] Wakaki S., Shibata S., Tanaka T., Isotope ratio measurements of trace Nd by the total evaporation normalization (TEN) method in thermal ionization mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 264 (2007) 157-163.
- [70] Richter S., Goldberg S. A., Improvements in Isotope Ratio Measurements for nuclear Reference Material Certification using the NBL-modified total evaporation technique, *43rd INMM Annual Meeting*, Orlando (2002) disponible sur : <http://www.inmm.org/source/proceedingssearch/>.
- [71] Richter S., Goldberg S.A., Improved techniques for high accuracy isotope ratio measurements of nuclear materials using thermal ionization mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 229 (2003) 181-197.
- [72] Richter S., Kuhn H., Aregbe Y., Hedberg M., Horta-Domenech J., Mayer K., Zuleger E., Burger S., Boulyga S., Kopf A., Poths J., Mathew K., Improvements in routine uranium isotope ratio measurements using the modified total evaporation method for multi-collector thermal ionization mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26 (2011) 550-564.
- [73] Aggarwal S.K., Friedler R., Deron S., isotope ratio measurements for Plutonium in isotopic reference materials by thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) using total evaporation technique ressource en ligne : <http://www.barc.ernet.in/publications/nl/2000/200010-14.pdf>.
- [74] Callis E.L., Cappis J.H., Evaluation of the Total Evaporation Method for mass spectrometric analysis of uranium and Plutonium safeguards samples: report of phase I, Los Alamos National Laboratory (1994), ressource en ligne : <http://www.fas.org/sgp/othergov/doe/lanl/lib-www/la-pubs/00285524.pdf>.
- [75] Fujitani T., Yamashita K., Numata M., Kanazawa N., Nakamura N., Measurement of chlorine stable isotopic composition by negative thermal ionization mass spectrometry using total evaporation technique, *Geochem. J.*, 44 (2010) 241-246.
- [76] Foster G.L., Ni Y.Y., Haley B., Elliott T., Accurate and precise isotopic measurement of sub-nanogram sized samples of foraminiferal hosted boron by total evaporation NTIMS, *Chem. Geol.*, 230 (2006) 161-174.
- [77] Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux en métrologie, NF X 07-001 (1994) (VIM).
- [78] Statistique-vocabulaire et symboles- Partie 1: Probabilités et termes statistiques généraux, ISO 3534-1, (2006).
- [79] Halliday A.N., Lee D.C., Christensen J.N., Walder A.J., Freedman P.A., Jones C.E., Hall C.M., Yi W., Teagle D., Recent Developments In Inductively-Coupled Plasma Magnetic-Sector Multiple Collector Mass-Spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 146 (1995) 21-33.
- [80] Walder A.J., Freedman P.A., Isotopic Ratio Measurement Using A Double Focusing Magnetic-Sector Mass Analyzer With An Inductively Coupled Plasma As An Ion-Source, *J. Anal. At. Spectrom.*, 7 (1992) 571-575.
- [81] Turner P.J., Mills D.J., Schroder E., Lapitajs G., Jung G., Iacone L.A., Haydar D.A., Montaser A., Instrumentation for low- and high-resolution ICPMS, in: P.J. Turner (Ed.) *Inductively Coupled Plasmas Mass Spectrometry*, New York, (1998) 421-501.
- [82] Champigny M., Ruste J., Optique électronique: principe et réglages pratiques, Pratique du microscope électronique à Balayage, (1985).

- [83] Duc T.M., Analyse de surface par ESCA : analyse élémentaire et applications, *Techniques de l'ingénieur*, (1998).
- [84] Duc T.M., Analyse de surface par ESCA: Principe et instrumentation, *Techniques de l'ingénieur*, (1998).
- [85] Mialle S., Les systèmes de détection en spectrométrie de masse. Etat de l'art et axes d'orientation, NT DPC-SECR 11-004-A, CEA Saclay, Gif sur Yvette (2011) pp. 65.
- [86] Koppelaar D.W., Barinaga C.J., Denton M.B., Sperline R.P., Hieftje G.M., Schilling G.D., Andrade F.J., Barnes J.H., MS detectors, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 418a-427a.
- [87] Farnsworth, Electron multiplier US patent n°1,966,399, (1930).
- [88] Goodrich G.W., Wiley W.C., Continuous channel electron multiplier, *Rev. Sci. Instrum.*, 33 (1962) 761-762.
- [89] Burle, Channeltron electron multiplier handbook for mass spectrometry applications ressource en ligne : http://www.photonis.com/upload/industry-science/pdf/electron_multipliers/ChannelBook.pdf.
- [90] Barnes J.H., Hieftje G.M., Recent advances in detector-array technology for mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 238 (2004) 33-46.
- [91] Knight A.K., Sperline R.P., Hieftje G.M., Young E., Barinaga C.J., Koppelaar D.W., Denton M.B., The development of a micro-Faraday array for ion detection, *Int. J. Mass Spectrom.*, 215 (2002) 131-139.
- [92] Birkinshaw K., Fundamentals of focal plane detectors, *J. Mass Spectrom.*, 32 (1997) 795-806.
- [93] Twerenbold D., Gerber D., Gritti D., Gonin Y., Netuschil A., Rossel F., Schenker D., Vuilleumier J.L., Single molecule detector for mass spectrometry with mass independent detection efficiency, *Proteomics*, 1 (2001) 66-69.
- [94] Vanhaecke F., Balcaen L., Malinovsky D., Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 24 (2009) 863-886.
- [95] Naieni A.K., Bahrami F., Yasrebi N., Rashidian B., Design and study of an enhanced Faraday cup detector, *Vacuum*, 83 (2009) 1095-1099.
- [96] Collectif SFV-Enseignements, Détection et mesure des courants d'ions en spectrométrie de masse, *Le vide*, 285 (1997) 339-351.
- [97] Bouchoux G., Sablier M., Spectrométrie de masse : principe et appareillage, *Techniques de l'ingénieur*, (2005).
- [98] Sosolik C.E., Lavery A.C., Dahl E.B., Cooper B.H., A technique for accurate measurements of ion beam current density using a Faraday cup, *Rev. Sci. Instrum.*, 71 (2000) 3326-3330.
- [99] Thomas J.D., Hodges G.S., Seely D.G., Moroz N.A., Kvale T.J., Performance enhancement study of an electrostatic Faraday cup detector, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 536 (2005) 11-21.
- [100] Seamans J.F., Kimura W.D., Design and characterization of a versatile Faraday cup, *Rev. Sci. Instrum.*, 64 (1993) 460-469.
- [101] Bower C.A., Gilchrist K.H., Lueck M.R., Stoner B.R., Microfabrication of fine-pitch high aspect ratio Faraday cup arrays in silicon, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, 137 (2007) 296-301.
- [102] Scheidemann A.A., Darling R.B., Schumacher F.J., Isakharov A., Faraday cup detector array with electronic multiplexing for multichannel mass spectrometry, *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films*, 20 (2002) 597-604.
- [103] Schwieters J.B., Tuttas D., Bouman C., Quaas N., Improvements in high precision multicollector isotope ratio measurements for small sample sizes using 10(12) Ohm current amplifiers and Faraday cup detectors, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70 (2006) A567-A567.
- [104] Makishima A., Nakamura E., Precise isotopic determination of Hf and Pb at sub-nano gram levels by MC-ICP-MS employing a newly designed sample cone and a pre-amplifier with a 10(12) ohm register, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 1712-1716.
- [105] Tamura K., Extraction and collection of laser photolionized neodymium ions measured by the multichannel Faraday cups, *Vacuum*, 72 (2003) 29-34.
- [106] Tuttas D., Schwieters J.B., Quaas N., Bouman C., Improvements in TIMS High Precision Isotope Ratio Measurements for Small Sample Sizes, Application note 30136.
- [107] Flyckt S-O., Marmonier C., Photonis imaging sensors, Photomultiplier tubes principles and applications (2002).
- [108] Bouneau S., Cohen P., Della Negra S., Jacquet D., Le Beyec Y., Le Bris J., Pautrat M., Sellem R., 256-anode channel plate device for simultaneous ion detection in time of flight measurements, *Rev. Sci. Instrum.*, 74 (2003) 57-67.
- [109] Nelms S.M., Quétel C.R., Prohaska T., Vogl J., Taylor P.D.P., Evaluation of detector dead time calculation models for ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16 (2001) 333-338.

- [110] Nygren U., Rameback H., Berglund M., Baxter D.C., The importance of a correct dead time setting in isotope ratio mass spectrometry: Implementation of an electronically determined dead time to reduce measurement uncertainty, *Int. J. Mass Spectrom.*, 257 (2006) 12-15.
- [111] Muller J.W., Dead-Time problems, *Nucl. Instrum. Methods*, 112 (1973) 47-57.
- [112] Moser J., Wegscheider W., Meisel T., Uncertainty of dead time estimation in ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 (2003) 508-511.
- [113] Fahey A.J., Measurements of dead time and characterization of ion counting systems for mass spectrometry, *Rev. Sci. Instrum.*, 69 (1998) 1282-1288.
- [114] Held A., Taylor P.D.P., A calculation method based on isotope ratios for the determination of dead time and its uncertainty in ICP-MS and application of the method to investigating some features of a continuous dynode multiplier, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 (1999) 1075-1079.
- [115] Shikhaliev P.M., Saturation model for secondary electron multiplier detectors, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 420 (1999) 202-212.
- [116] Wiza J.L., Microchannel plate detectors, *Nucl. Instrum. Methods*, 162 (1979) 587-601.
- [117] Loty C., Saturation effects in channel electron multipliers, *Acta Electronica*, 14 (1971) 107-109.
- [118] Fraser G.W., The gain, temporal resolution and magnetic-field immunity of microchannel plates, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 291 (1990) 595-606.
- [119] Fraser G.W., Pearson J.F., Smith G.C., Lewis M., Barstow M.A., The gain characteristics of Microchannel plates for X-Ray Photon-Counting, *IEEE Transactions Nucl. Sci.*, 30 (1983) 455-460.
- [120] Adams J., Manley B.W., Mechanism of Channel Electron Multiplication, *Ieee T. Nucl. Sci.*, Ns13 (1966) 88-89.
- [121] Dietz L.A., Basic properties of electron multiplier ion detection and pulse counting methods in Mass Spectrometry, *Rev. Sci. Instrum.*, 36 (1965) 1763-1770.
- [122] Adams J., Manley B.W., Channel Electron Multiplier, *Electronic Engineering*, 37 (1965) 180-&.
- [123] Oschepkov S., Osanov, Siprikov, application of a continuous secondary electron multiplier for amplifying small currents, traduit de Pribory tekhn Eksper, 4 (1960).
- [124] Schagen P., Piétri G., Channel electron multipliers, *Acta Electronica*, 14 (1971) 13-18.
- [125] De Hoffmann E., Charrette J., Stroobant V., Spectrométrie de masse, Ed : Masson (1994).
- [126] Seah M.P., Channel electron multipliers - quantitative intensity measurement - efficiency, gain, linearity and bias effect, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 50 (1990) 137-157.
- [127] Millar I.C.P., Detection efficiency of channel electron multipliers to electromagnetic radiation and positive ions, *Acta Electronica*, 14 (1971) 145-150.
- [128] Burrous C.N., Lieber A.J., Zaviantseff V.T., Detection Efficiency of a Continuous Channel Electron Multiplier for Positive Ions, *Rev. Sci. Instrum.*, 38 (1967) 1477-1481.
- [129] Evans D.S., Low Energy Charged-Particle Detection Using Continuous-Channel Electron Multiplier, *Rev. Sci. Instrum.*, 36 (1965) 375-382.
- [130] Reagan N.R., Frees L.C., Mass dependent effect of channel electron multipliers in residual gas analyzers, *Journal of vacuum Science & Technology a*, 5 (1987) 2389-2392.
- [131] Pszona S., A new method for measuring the absolute efficiency of channel electron multipliers for electrons, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 421 (1999) 227-233.
- [132] Krcmar M., Krecak Z., Ljubicic A., Logan B.A., Efficiency of the channel electron multiplier for low energy Ag ions, *Radiat. Phys. Chem.*, 51 (1998) 437-437.
- [133] Krcmar K., Krecak Z., Ljubicic A., Logan B.A., Isabelle D.B., Vernois J., Efficiency of the Channel Electron Multiplier for low-energy Pb-205 Ions, *Appl. Radiat. Isotopes*, 46 (1995) 477-478.
- [134] Gilmore I.S., Seah M.P., Static SIMS: ion detection efficiencies in a channel electron multiplier, 14th *International Vacuum Congress/10th International Conference on Solid Surfaces/5th International Conference on Nanometre-Scale Science and Technology/10th International Conference on Quantitative Surface Analysis*, Birmingham, (1998) 113-117.
- [135] Gilmore I.S., Seah M.P., Static SIMS: ion detection efficiencies in a channel electron multiplier, *Appl. Surf. Sci.*, 144-45 (1999) 113-117.
- [136] Vanhaecke F., de Wannemacker G., Moens L., Dams R., Latkoczy C., Prohaska T., Stingeder G., Dependence of detector dead time on analyte mass number in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 (1998) 567-571.
- [137] Laprade B., Starcher R., The development of an improved electron multiplier for mass spectrometry application, Burle (données constructeur) disponible sur : http://www.photonis.com/upload/industry-science/pdf/electron_multipliers/magnump.pdf.

- [138] Gilmore I.S., Seah M.P., Ion detection efficiency in SIMS: dependencies on energy, mass and composition for microchannel plates used in mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 202 (2000) 217-229.
- [139] Hoffmann D.L., Th-230 isotope measurements of femtogram quantities for U-series dating using multi ion counting (MIC) MC-ICPMS, *Int. J. Mass Spectrom.*, 275 (2008) 75-79.
- [140] Makishima A., Chekol T.A., Nakamura E., Precise measurement of Ra-228/Ra-226 for Ra-226 determination employing total integration and simultaneous Th-228 correction by multicollector ICP-MS using multiple ion counters, *J. Anal. At. Spectrom.*, 23 (2008) 1102-1107.
- [141] Richter S., Ott U., Begemann F., Multiple ion counting in isotope abundance Mass-Spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 136 (1994) 91-100.
- [142] Lienard E., Herbane M., Ban G., Darius G., Delahaye P., Durand D., Flechard X., Labalme M., Mauger F., Mery A., Naviliat-Cuncic O., Rodriguez D., Performance of a micro-channel plates position sensitive detector, *Nucl. Instrum. Method Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 551 (2005) 375-386.
- [143] Oberheide J., Wilhelms P., Zimmer M., New results on the absolute ion detection efficiencies of a microchannel plate, *Meas. Sci. Technol.*, 8 (1997) 351-354.
- [144] Miao F.J., Tao B.R., Ci P.L., Shi J., Wang L.W., Chu P.K., 3D ordered NiO/silicon MCP array electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Mater Res. Bull.*, 44 (2009) 1920-1925.
- [145] Drobychev G., Barysevich A., Delendik K., Karneyeu A., Nedelec P., Sillou D., Voitik O., Development of micro-channel plates on a basis of aluminum oxide, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 567 (2006) 290-293.
- [146] Drobychev G., Barysevich A., Delendik K., Nedelec P., Sillou D., Voitik O., Advances in anodic alumina MCP development, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 610 (2009) 246-248.
- [147] Naaman R., Vager Z., An electron multiplier capable of working at low vacuum: The microsphere plate, *Rev. Sci. Instrum.*, 67 (1996) 3332-3333.
- [148] Selby D.S., Mlynski V., Guilhaus M., Evaluation of a microsphere plate detector for an orthogonal acceleration matrix-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometer, *Int. J. Mass Spectrom.*, 215 (2002) 31-43.
- [149] Tremsin A.S., Pearson J.F., Lees J.E., Fraser G.W., The microsphere plate electron multiplier: Measurements and modelling, SPIE Proc. 2518, "EUV, X-Ray, and gamma-ray instrumentation for Astronomy VI" (1995) 384-396.
- [150] EI-Mul Technologies Ltd., The Micro Sphere Plate : A novel electron multiplier disponible sur : <http://www.slac.stanford.edu/pubs/icfa/spring96/paper3/paper3.pdf>.
- [151] Tremsin A.S., J.F. Pearson, J.E. Lees, G.W. Fraser, The Microsphere Plate: A new type of electron multiplier, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 368 (1996) 719-730.
- [152] Selby D.S., Mlynski V., Guilhaus M., A 20 kV orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer for matrix-assisted laser desorption/ionization, *Int. J. Mass Spectrom.*, 210 (2001) 89-100.
- [153] Hoffert F., Paulus J. Adloff J.P., Influence de la nature et de l'énergie d'un faisceau ionique sur le gain d'un multiplicateur d'électrons utilisé en spectrométrie de masse, *revue de physique appliquée*, 1 (1966) 43-47.
- [154] Allen J.S., The detection of single positive ions, electrons and photons by a secondary electron multiplier, *Phys. Rev.*, 55 (1939) 966-971.
- [155] Eschard G., Manley B.W., Principle and caractéristiques of channel electron multipliers, *Acta Electronica*, 14 (1971) 19-39.
- [156] S. Richter, S.A. Goldberg, P.B. Mason, A.J. Traina, J.B. Schwieters, Linearity tests for secondary electron multipliers used in isotope ratio mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 206 (2001) 105-127.
- [157] Shchemelinin S., Pszona S., Garty G., Breskin A., Chechik R., The absolute detection efficiency of vacuum electron multipliers, to keV protons and Ar⁺ ions, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 438 (1999) 447-451.
- [158] Richter S., Alonso A., Aregbe Y., Eykens R., Kehoe F., Kuhn H., Kivel N., Verbruggen A., Wellum R., Taylor P.D.P., A new series of uranium isotope reference materials for investigating the linearity of secondary electron multipliers in isotope mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 281 (2009) 115-125.
- [159] Snow J.E., Friedrich J.M., Multiple ion counting ICPMS double spike method for precise U isotopic analysis at ultra-trace levels, *Int. J. Mass Spectrom.*, 242 (2005) 211-215.
- [160] ThermoFischer Scientific, Présentation du Neptune Plus (document commercial).
- [161] Daly N.R., Scintillation type mass spectrometer ion detector, *Rev. Sci. Instrum.*, 31 (1960) 264-267.
- [162] Frank M., Mass spectrometry with cryogenic detectors, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.*, 444 (2000) 375-384.
- [163] Twerenbold D., Cryogenic particle detectors, *Rep. Prog. Phys.*, 59 (1996) 349-426.

- [164] Darling R.B., Scheidemann A.A., Bhat K.N., Chen T.C., Micromachined Faraday cup array using deep reactive ion etching, *Sensor Actuat. A-Phys.*, 95 (2002) 84-93.
- [165] Schilling G.D., Shelley J.T., Barnes J.H., Sperline R.P., Denton M.B., Barinaga C.J., Koppenaal D.W., Hieftje G.M., Detection of Positive and Negative Ions from a Flowing Atmospheric Pressure Afterglow Using a Mattauch-Herzog Mass Spectrograph Equipped with a Faraday-Strip Array Detector, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 21 (2010) 97-103.
- [166] Schilling G.D., Ray S.J., Rubinshtein A.A., Felton J.A., Sperline R.P., Denton M.B., Barinaga C.J., Koppenaal D.W., Hieftje G.M., Evaluation of a 512-Channel Faraday-Strip Array Detector Coupled to an Inductively Coupled Plasma Mattauch-Herzog Mass Spectrograph, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 5467-5473.
- [167] Schilling G.D., Andrade F.J., Barnes J.H., Sperline R.P., Denton M.B., Barinaga C.J., Koppenaal D.W., Hieftje G.M., Continuous simultaneous detection in mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 79 (2007) 7662-7668.
- [168] Rubinshtein A.A., Schilling G.D., Ray S.J., Sperline R.P., Denton M.B., Barinaga C.J., Koppenaal D.W., Hieftje G.M., Characterization of a third-generation Faraday-strip array detector coupled to a Mattauch-Herzog geometry mass spectrograph with a dc-glow discharge ionization source, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 735-738.
- [169] Schilling G.D., Ray S.J., Sperline R.P., Denton M.B., Barinaga C.J., Koppenaal D.W., Hieftje G.M., Optimization of Ag isotope-ratio precision with a 128-Channel array detector coupled to a Mattauch-Herzog mass spectrograph, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 322-327.
- [170] Materials analysis division, AMETEK, SPECTRO MS (document commercial).
- [171] Walder A.J., Freedman P.A., Isotopic-ratio Plasma Source Mass Spectrometer, WO patent n° 9,216,008 (1992).
- [172] Bayne C., Donohue D., Fiedler R., Multidetector calibration for mass spectrometers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 134 (1994) 169-182.
- [173] Wieser M.E., Schwieters J.B., The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements, *Int. J. Mass Spectrom.*, 242 (2005) 97-115.
- [174] IsotopX, Isoprobe-T user Guide Masslynx (document constructeur).
- [175] Russ G.P., Bazan J.M., Isotopic ratio measurements with an inductively coupled plasma source-mass spectrometer, *Spectrochim. Acta B*, 42 (1987) 49-62.
- [176] Ellam R.M., Tudhope A.W., Uranium and thorium isotope ratio measurements using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry with multi-ion-counting detectors, in : *Plasma Source Mass Spectrometry: Applications and Emerging Technologies*,/ ed. par J.G. Holland, S.D. Tanner , Cambridge : Royal Soc Chemistry, (2003) 391-403.
- [177] Cheng H., Edwards R.L., Hoff J., Gallup C.D., Richards D.A., Asmerom Y., The half-lives of uranium-234 and thorium-230, *Chem. Geol.*, 169 (2000) 17-33.
- [178] Gourgiotis A., Isnard H., Aubert M., Dupont E., AlMahamid I., Tiang G., Rao L., Lukens W., Cassette P., Panebianco S., Letourneau A., Chartier F., Accurate determination of curium and californium isotopic ratios by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry (ICP-QMS) in Cm-248 samples for transmutation studies, *Int. J. Mass Spectrom.*, 291 (2010) 101-107.
- [179] Ali A., Srinivasan G., Precise Thermal Ionization Mass Spectrometric measurements of $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotopic ratios of Nd Separated from geological standards by Chromatographics methods, *Int. J. Mass Spectrom.*, (2010) 24-32.
- [180] Amelin Y., Sm-Nd systematics of zircon, *Chem. Geol.*, 211 (2004) 375-387.
- [181] Amelin Y., Rotenberg E., Sm-Nd systematics of chondrites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 223 (2004) 267-282.
- [182] Griselin M., van Belle J.C., Pomies C., Vroon P.Z., van Soest M.C., Davies G.R., An improved chromatographic separation technique of Nd with application to NdO⁺ isotope analysis, *Chem. Geol.*, 172 (2001) 347-359.
- [183] Upadhyay D., Scherer E.E., Mezger K., Fractionation and mixing of Nd isotopes during thermal ionization mass spectrometry: implications for high precision Nd-142/Nd-144 analyses, *J. Anal. At. Spectrom.*, 23 (2008) 561-568.
- [184] Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A., Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature*, 389 (1997) 827-829.
- [185] Popov Y.O., Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit, *Phys. Rev. E*, 71 (2005) 17p.
- [186] H. Hu, R.G. Larson, Marangoni effect reverses coffee-ring depositions, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 7090-7094.
- [187] Branger T., Bobin C., Iroulart M.G., Lépy M.C., Le Garrères I., Morelli S., Lacour D., Plagnard J., Comparative study of two drying techniques used in radioactive source preparation: Freeze-drying and

evaporation using hot dry nitrogen jets, 16th International Conference on Radionuclide Metrology and its applications (ICRM 2007, Cape Town, 2007), *Appl. Radiat. Isotope*, 66 (2008) 685-690.

[188] de Sanoit J., Leprince B., Bobin C., Bouchard J., Freeze-drying applied to radioactive source preparation, *Appl. Radiat. Isotope*, 61 (2004) 1391.

[189] Tysoe W.T., Zaera F., Somorjai G.A., An Xps Study Of The Oxidation And Reduction Of The Rhenium Platinum System Under Atmospheric Conditions, *Surf. Sci.*, 200 (1988) 1-14.

[190] Okal J., Tylus W., Kepinski L., XPS study of oxidation of rhenium metal on gamma-Al₂O₃ support, *J. Catal.*, 225 (2004) 498-509.

[191] Mullica D.F., Lok C.K.C., Perkins H.O., Benesh G.A., Young V., The X-Ray Photoemission Spectra Of Nd(OH)(3), Sm(OH)(3), Eu(OH)(3) And Gd(OH)(3), *J. Electron Spectrosc.*, 71 (1995) 1-20.

[192] Novosselov A., Talik E., Pajczkowska A., An X-ray photoelectron spectroscopy study on electron structure of some Ln-containing (Ln = La, Pr, Nd and Gd) oxide crystals, *J. Alloy Compd.*, 351 (2003) 50-53.

[193] Tanaka T., Togashi S., Kamioka H., Amakawa H., Kagami H., Hamamoto T., Yuhara M., Orihashi Y., Yoneda S., Shimizu H., Kunimaru T., Takahashi K., Yanagi T., Nakano T., Fujimaki H., Shinjo R., Asahara Y., Tanimizu M., Dragusanu C., JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium, *Chem. Geol.*, 168 (2000) 279-281.

[194] Andreasen R., Sharma M., Fractionation and mixing in a thermal ionization mass spectrometer source: Implications and limitations for high-precision Nd isotope analyses, *Int. J. Mass Spectrom.*, 285 (2009) 49-57.

[195] Viers J., Roddaz M., Filizola N., Guyot J.L., Sondag F., Brunet P., Zouiten C., Boucayrand C., Martin F., Boaventura G.R., Seasonal and provenance controls on Nd-Sr isotopic compositions of Amazon rivers suspended sediments and implications for Nd and Sr fluxes exported to the Atlantic Ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 274 (2008) 511-523.

[196] De Laeter J.R., Bohlke J.K., De Bièvre P., Hidaka H., Peiser H.S., Rosman K.J.R., Taylor P.D.P., Atomic weights of the elements: Review 2000 - (IUPAC technical report), *Pure Appl. Chem.*, 75 (2003) 683-800.

[197] Chang T.L., Qian Q.Y., Zhao M.T., Wang J., The atomic-weight of europium, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 103 (1991) 193-202.

[198] Chang T.L., Qian Q.Y., Zhao M.T., Wang J., The absolute isotopic composition of Europium, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 139 (1994) 95-102.

[199] Lucas M., Uranium determination by isotopic dilution, *Analisis*, 6 (1978) 47-53.

[200] Yang Y.H., Sun J.F., Xie L.W., Fan H.R., Wu F.Y., In situ Nd isotopic measurement of natural geological materials by LA-MC-ICPMS, *Chin. Sci. Bull.*, 53 (2008) 1062-1070.

[201] Isnard H., Brennetot R., Caussignac C., Caussignac N., Chartier F., Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS, *Int. J. Mass Spectrom.*, 246 (2005) 66-73.

[202] Yang Y.H., Wu F.Y., Wilde S.A., Liu X.M., Zhang Y.B., Xie L.W., Yang J.H., In situ perovskite Sr-Nd isotopic constraints on the petrogenesis of the Ordovician Mengyin kimberlites in the North China Craton, *Chem. Geol.*, 264 (2009) 24-42.

[203] Chang T.L., Zhao M.T., Li W.J., Wang J., Qian Q.Y., Absolute isotopic composition and atomic weight of erbium, *Int. J. Mass Spectrom.*, 177 (1998) 131-136.

[204] Chartier F., Aubert M., Salmon M., Tabarant M., Tran B.H., Determination of erbium in nuclear fuels by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry and glow discharge mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 (1999) 1461-1465.

[205] Hayden R.J., Hess D.C., Inghram M.G., The Isotopic Constitution of Erbium and Lutecium, *Phys. Rev.*, 77 (1950) 299-299.

[206] Segal I., Halicz L., Platzner I.T., Accurate isotope ratio measurements of ytterbium by multiple collection inductively coupled plasma mass spectrometry applying erbium and hafnium in an improved double external normalization procedure, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 (2003) 1217-1223.

[207] Berglund M., Wieser M.E., Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 83 (2011) 397-410.

[208] Chang T.L., Gao D.S., The atomic weight of dysprosium, *Chin. Chem. Lett.*, 6 (1995) 545-548.

[209] Chang T.L., Li W.J., Zhao M.T., Wang J., Qian Q.Y., Absolute isotopic composition and atomic weight of dysprosium, *Int. J. Mass Spectrom.*, 207 (2001) 13-17.

[210] Segal I., Halicz L., Platzner I.T., Isotope ratio measurements of dysprosium by multiple collection inductively coupled plasma mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 216 (2002) 177-184.

[211] Inghram M.G., Hayden R.J., Hess D.C., The isotopic constitution of dysprosium, *Phys. Rev.*, 75 (1949) 693-694.

[212] Hayden R.J., Hess D.C., Inghram M.G., The isotopic constitution of ytterbium, *Phys. Rev.*, 75 (1949) 322-323.

- [213] McCulloch M.T., Rosman K.J.R., Delaeter J.R., Isotopic and elemental abundance of ytterbium in meteorites and terrestrial samples, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41 (1977) 1703-1707.
- [214] Chu N.C., Taylor R.N., Chavagnac V., Nesbitt R.W., Boella R.M., Milton J.A., German C.R., Bayon G., Burton K., Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: an evaluation of isobaric interference corrections, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 (2002) 1567-1574.
- [215] De Laeter J.R., Bukilic N., The isotopic composition and atomic weight of ytterbium, *Int. J. Mass Spectrom.*, 252 (2006) 222-227.
- [216] Mermet J.M., GT 12: Profil d'exactitude essais intra et interlaboratoires, (présentation CETAMA, groupe de travail numéro 12, paris, 2011).
- [217] AFNOR, Protocole de Validation d'une méthode alternative commerciale par rapport à une méthode de référence, Révision 1 (2010) disponible sur : http://www.afnor-validation.org/pdf/Protocole-General-Validation_Rev1.pdf.
- [218] Bureau International des Poids et Mesures, Vocabulaire international de métrologie — Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM), (2008) disponible sur : http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_200_2008.pdf
- [219] Laurent M., Delmas J.-M., Le profil d'exactitude un outil pour décider et diagnostiquer la validité d'une méthode analytique, Euro Reference: Les cahiers de la Référence (Affssa, 2010) pp. 3 disponible sur : <http://www.afssa.fr/euroreference/numero3/index.htm>
- [220] Feinberg M., validation des méthodes d'analyse quantitative par le profil d'exactitude, *Les Cahiers techniques de l'INRA, Numéro spécial 2010*, (2010) disponible sur : http://www.inra.fr/les_partenariats/collaborations_et_partenaires/entreprises/en_direct_des_labos/n_special_cahier_des_techniques_inra.
- [221] Bouklouze A., Cherrah Y., Validation des procédures analytiques selon la nouvelle approche basée sur l'erreur totale (profil d'exactitude), *Les technologies de Laboratoire*, 14 (2009), disponible sur : <http://www.technolabo.ma/TL14-1.pdf>.
- [222] von Quadt A., Tuttas D., Schwieters J., First static Os measurements using the new Discrete Dynode Multipliers and common SEM's, Conference on Goldschmidt 2010, (earth, energy and environment, Knoxville, 2010), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74 (2010) A1088-A1088.
- [223] Bourgeois M., Isnard H., Gourgiotis A., Stadelmann G., Gautier C., Mialle S., Nonell A., Chartier F., Sm isotope composition and Sm/Eu ratio determination in an irradiated (153)Eu sample by ion exchange chromatography-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry combined with double spike isotope dilution technique, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26 (2011) 1660-1666.
- [224] Laboratoire National Henri Becquerel, base de données disponible sur internet www.nucleide.org (Août 2011)
- [225] Eugster O., Tera F., Burnett D.S., Wasserbur G.J., Isotopic composition of gadolinium and neutron-capture effects in some meteorites, *J. Geophys. Res.*, 75 (1970) 2753-2768.
- [226] Caro G., Bourdon B., Birck J.L., Moorbath S., Sm-146-Nd-142 evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle, *Nature*, 424 (2003) 974-974.
- [227] Caro G., Bourdon B., Birck J.L., Moorbath S., High-precision Nd-142/Nd-144 measurements in terrestrial rocks: Constraints on the early differentiation of the Earth's mantle, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70 (2006) 164-191.
- [228] Caro G., Bourdon B., Halliday A.N., Quitte G., Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon, *Nature*, 452 (2008) 336-339.
- [229] Vasyukova E., Altération chimique des roches et migration des éléments dans la zone boréale (Nord-Ouest de la Russie), LMTG, CNRS, OMP, Université de Toulouse, Toulouse, (2009), pp. 263.
- [230] Pokrovsky O.S., Schott J., Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia), *Chem. Geol.*, 190 (2002) 141-179.
- [231] Vasyukova E.V., Pokrovsky O.S., Viers J., Oliva P., Dupre B., Martin F., Candaudap F., Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74 (2010) 449-468.
- [232] Pokrovsky O.S., Viers J., Shirokova L.S., Shevchenko V.P., Filipov A.S., Dupre B., Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary, *Chem. Geol.*, 273 (2010) 136-149.
- [233] Pin C., Briot D., Bassin C., Poitrasson F., Concomitant separation of strontium and samarium neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 298 (1994) 209-217.
- [234] Pin C., Zalduegui J.F.S., Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks, *Anal. Chim. Acta*, 339 (1997) 79-89.

Les Annexes

Annexe A : Liste des standards isotopiques d'uranium utilisés

	²³⁴ U (%)	²³⁵ U (%)	²³⁶ U (%)	²³⁸ U (%)	²³⁴ U/ ²³⁸ U	²³⁵ U/ ²³⁸ U	²³⁶ U/ ²³⁸ U
U NIST 500	0,5181(8)	49,71(5)	0,0755(3)	49,71(5)	0,01042(2)	0,9997(14)	0,00152(1)
U NIST 005	0,00218(2)	0,4895(5)	0,00466(5)	99,504(1)	0,0000219(2)	0,0049194(50)	0,000047(5)
U NIST 010	0,00541(5)	1,0037(10)	0,00681(7)	98,984(1)	0,0000547(5)	0,01014(10)	0,0000688(7)
U IRMN 10160 ³⁵	0,0035620(45)	0,53264(19)	0,00011419(32)	99,46369(19)	0,000035812(45)	0,0053551(19)	0,000001148(32)

Annexe B : Standard isotopique JNdi-1

JNdi-1 : a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium, T. Tanaka, S. Togashi, H. Kamioka et al. Chem. Geol., 168 (2000), 279-281

	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	Normalisé par rapport à la valeur	¹⁴⁶ Nd/ ¹⁴⁴ Nd
Nd JNdi-1	0,712115(7)		0,7219

³⁵ Solution de référence préparée par l'IRMM pour un circuit d'intercomparaison.

Annexe C : Liste des solutions naturelles utilisées (isotopie non certifiée)

Compositions isotopiques recommandées par l'IUPAC (fractions molaires)

*Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report), M. Berglund M. E. Wieser
Pure Applied Chemistry Vol. 83, N° 2, p 397-410, 2011*

	¹⁵⁶ Dy	¹⁵⁸ Dy	¹⁶⁰ Dy	¹⁶¹ Dy	¹⁶² Dy	¹⁶³ Dy	¹⁶⁴ Dy
Dy Spex	0,00056(3)	0,00095(3)	0,02329(18)	0,18889(42)	0,25475(36)	0,24896(42)	0,28260(54)

	¹⁶² Er	¹⁶⁴ Er	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁷ Er	¹⁶⁸ Er	¹⁷⁰ Er
Er Spex	0,00139(5)	0,01601(3)	0,33503(36)	0,22869(9)	0,26978(18)	0,14910(36)

	¹⁵¹ Eu	¹⁵³ Eu
Eu Spex Eu NIST SRM-3117a	0,4781(6)	0,5219(6)

	¹⁵² Gd	¹⁵⁴ Gd	¹⁵⁵ Gd	¹⁵⁶ Gd	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁸ Gd	¹⁶⁰ Gd
Gd Spex	0,0020(1)	0,0218(3)	0,1480(12)	0,2047(9)	0,1565(2)	0,2484(7)	0,2186(19)

	¹⁴² Nd	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁸ Nd	¹⁵⁰ Nd
Nd NIST SRM-3135a	0,27152(40)	0,12174(26)	0,23798(19)	0,08293(12)	0,17189(32)	0,05756(21)	0,05638(28)

	¹⁶⁸ Yb	¹⁷⁰ Yb	¹⁷¹ Yb	¹⁷² Yb	¹⁷³ Yb	¹⁷⁴ Yb	¹⁷⁶ Yb
Yb Spex	0,00123(3)	0,02982(39)	0,1409(14)	0,2168(13)	0,16103(63)	0,32026(80)	0,12996(83)

Annexe D : Valeurs de Dubois et al. utilisées dans ces travaux

Isotopic analysis of rare earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass spectrometry, J.C Dubois, G. Retali and J. Cesario

International Journal of mass spectrometry and ion processes 120 (1992) 163-177

¹⁴² Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁵ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁶ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁸ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁵⁰ Nd/ ¹⁴⁴ Nd
1,13966(11)	0,51097(4)	0,34874(2)	0,72333(7)	0,24302(8)	0,23831(6)

¹⁵² Gd/ ¹⁵⁸ Gd	¹⁵⁴ Gd/ ¹⁵⁸ Gd	¹⁵⁵ Gd/ ¹⁵⁸ Gd	¹⁵⁶ Gd/ ¹⁵⁸ Gd	¹⁵⁷ Gd/ ¹⁵⁸ Gd	¹⁶⁰ Gd/ ¹⁵⁸ Gd
0,00828(2)	0,08822(4)	0,59785(12)	0,82595(11)	0,63088(5)	0,87863(15)

Annexe E : Validation de la méthode pour tous les rapports isotopiques du néodyme sur le Sector 54.

n représente le nombre de mesures et σ l'écart-type.

Quantité déposée		Moyenne	n	σ (%)
> 20ng	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,5109	10	0,01
	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,3486	10	0,02
	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,7233	9	0,01
	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,2430	9	0,07
	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,2380	10	0,09
1 ng	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,5106	11	0,12
	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,3488	11	0,17
	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,7231	10	0,08
	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,2427	10	0,17
	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,2380	10	0,39
0,5 ng	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,5104	6	0,14
	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,3485	6	0,22
	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,7239	6	0,14
	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,2424	5	0,29
	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0,2384	3	0,09

Annexe F : Analyses en consommation totale en utilisant l'europium sur les Channeltron.

La première colonne donne la quantité déposée, la seconde le signal collecté sur l'isotope majoritaire, les deux suivantes représentent le gain d'intercalibration et l'incertitude associée. Les valeurs du rapport isotopiques $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ et les incertitudes associées sont données dans 4 dernières colonnes : les deux premières représentent les valeurs brutes et les deux autres les valeurs corrigées du gain.

Quantité (pg)	^{153}Eu (cps)	Gain	Incertitudes % (k=1)	$^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ raw	Incertitudes % (k=1)	$^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ corr.	Incertitudes % (k=1)
50	1,3E+07	1,07	1,3	1,1595	0,025	1,0881	1,3
50	1,0E+07	0,94	4,1	1,0067	0,029	1,0692	4,1
50	9,8E+06	0,96	0,5	1,0408	0,029	1,0853	0,5
25	2,2E+07	1,04	4,7	1,1384	0,020	1,0937	4,7
25	6,3E+07	1,04	6,6	1,1537	0,011	1,1087	6,6
10	3,7E+07	1,01	7,4	1,0937	0,015	1,0795	7,4
	moyenne			1,0988		1,0874	
	2σ			0,1269		0,0267	
	2σ %			12		2,5	
50	2,0E+06	1,08	0,6	1,1896	0,064	1,1019	0,6
50	3,9E+06	1,08	0,1	1,1968	0,046	1,1085	0,2
25	4,2E+06	1,05	5,7	1,1555	0,044	1,1060	5,7
25	6,6E+06	1,06	0,3	1,1804	0,035	1,1091	0,3
25	4,0E+06	1,07	0,7	1,1789	0,045	1,1061	0,7
10	4,9E+06	0,99	0,6	1,0934	0,041	1,1060	0,6
5	2,0E+06	0,99	2,3	1,0982	0,065	1,1086	2,3
5	2,7E+06	0,98	3,4	1,0627	0,056	1,0894	3,4
1	5,7E+06	1,03	0,2	1,1530	0,037	1,1175	0,2
	moyenne			1,1278		1,1059	
	2σ			0,0992		0,0184	
	2σ %			8,8		1,7	
10	6,9E+05	1,01	0,4	1,0634	0,11	1,0532	0,4
10	9,9E+05	0,99	0,8	1,0681	0,09	1,0753	0,8
10	5,9E+03	1,18	0,2	1,2905	1,18	1,0960	1,2
5	9,3E+05	1,00	0,2	1,1092	0,09	1,1093	0,2
5	8,9E+05	1,00	1,2	1,0850	0,10	1,0905	1,2
5	5,2E+05	1,02	0,8	1,0850	0,13	1,0629	0,8
1	2,4E+05	0,98	0,9	1,0718	0,19	1,0943	1,0
1	7,3E+04	0,99	1,0	1,0378	0,35	1,0525	1,1
1	1,1E+05	0,97	1,2	1,0622	0,27	1,0973	1,2
1	2,6E+04	0,97	0,3	1,0568	0,57	1,0919	0,6
	moyenne			1,0930		1,0823	
	2σ			0,1440		0,0400	
	2σ %			13,2		3,7	
	Moy., n=25					1,0920	
	2σ					0,0359	
	2σ %					3,3	

Annexe G : Analyses en consommation totale de l'erbium, ytterbium, et dysprosium.

n représente le nombre de mesures prises en compte (valeurs non aberrantes), σ représente l'écart-type, les valeurs IUPAC sont celles déterminées à partir des données fournies par l'organisation en 2009. Les valeurs IUPAC des abondances isotopiques utilisées pour calculer les rapports isotopiques sont les valeurs dites représentatives.

Erbium	Isoprobe-T TFE			SECTOR 54 TFE			Ecart (%)	IUPAC 2009	Ecart (%) Isoprobe-T IUPAC
	n	Rapport	σ (%)	n	Rapport	σ (%)			
$^{162}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	9	0,00417	3,89	7	0,00416	1,23	0,19		
$^{164}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	10	0,04794	0,40	8	0,04780	0,31	0,29		
$^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	11	0,68286	0,01	8	0,68275	0,02	0,02	0,68260(26)	0,04
$^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	11	0,80572	0,02	10	0,80276	0,36	0,37		
$^{170}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	11	0,44567	0,03	10	0,44561	0,03	0,01		
Ytterbium									
$^{168}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	10	0,00420	2,41	9	0,00421	1,67	-0,22		
$^{170}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	8	0,09529	0,02	9	0,09530	0,06	-0,02		
$^{171}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	10	0,44707	0,07	10	0,44717	0,02	-0,02		
$^{172}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	8	0,68437	0,04	10	0,68440	0,01	-0,005		
$^{173}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	9	0,50543	0,02	10	0,50566	0,04	-0,05		
$^{176}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	11	0,40160	0,04	10	0,40153	0,03	0,02	0,4058(69)	-1,03
Dysprosium									
$^{156}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	9	0,00219	1,22	9	0,00220	3,08	-0,40		
$^{158}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	8	0,00382	0,21	10	0,00389	4,44	-1,77		
$^{160}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	8	0,09380	0,04	8	0,09383	0,10	-0,03		
$^{161}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	8	0,76022	0,02	10	0,76020	0,04	0,002	0,7587(21)	0,20
$^{162}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	9	1,02449	0,02	10	1,02464	0,02	-0,01		
$^{164}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	9	1,13397	0,01	10	1,13399	0,02	-0,001		

Annexe H : Analyses en multicollektion statique de l'erbium, ytterbium, et dysprosium.

n représente le nombre de mesures prises en compte (valeurs non aberrantes), σ représente l'écart-type, les valeurs IUPAC sont celles déterminées à partir des données fournies par l'organisation en 2009. Les valeurs IUPAC des abondances isotopiques utilisées pour calculer les rapports isotopiques sont les valeurs dites représentatives.

	Multistatique Isoprobe-T			IUPAC 2009	Ecart (%) Isoprobe-T IUPAC
	n	Rapport	σ (%)		
Erbium					
$^{162}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	9	0,004122	0,37	0,00415(5)	-0,67
$^{164}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	7	0,047850	0,05	0,04779(3)	0,13
$^{167}\text{Er}/^{166}\text{Er}$		<i>Normalisation</i>			
$^{168}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	6	0,8055781	0,007	0,80524(34)	0,04
$^{170}\text{Er}/^{166}\text{Er}$	6	0,445495	0,017	0,44503(40)	0,10
Ytterbium					
$^{168}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	8	0,004052	0,78	0,00384(9)	5,50
$^{170}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	8	0,095172	0,02	0,0931(12)	2,21
$^{171}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	9	0,447057	0,004	0,4400(45)	1,61
$^{172}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	9	0,684356	0,002	0,6769(44)	1,10
$^{173}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$	8	0,505472	0,001	0,5028(23)	0,53
$^{176}\text{Yb}/^{174}\text{Yb}$		<i>Normalisation</i>			
Dysprosium					
$^{156}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	10	0,002194	0,40	0,00225(12)	-2,55
$^{158}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	11	0,003822	0,43	0,00382(12)	0,05
$^{160}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	11	0,094086	0,20	0,09355(74)	0,57
$^{161}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$		<i>Normalisation</i>			
$^{162}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	11	1,024392	0,002	1,0233(23)	0,11
$^{164}\text{Dy}/^{163}\text{Dy}$	11	1,132808	0,06	1,1351(29)	-0,20

Annexe I : Analyses ICPMS des eaux de rivières 1^{ère} série échantillons Seng

Les concentrations sont données en ppb, < ld signifie que la valeur est en dessous la limite de détection, NI signifie que la valeur n'a pas été indiquée par le GET.

Sample:	Seng-1/100µm	Seng-1/100kDa	Seng-1/10kDa	Seng-1/1kDa
Li	7,31	8,13	9,02	5,02
Na	2852	2721	2602	2758
Mg	3790	3549	3541	2285
Al	83,41	32,93	24,14	15,06
Si	NI	NI	NI	7131
P	256,1	7,67	<ld	<ld
K	1698	1625	1640	1730
Ca	20730	19580	18980	19090
Sc	NI	NI	NI	1,64
Ti	2,05	1,18	0,81	1,00
V	0,74	0,19	0,16	0,14
Cr	0,72	0,50	0,47	0,26
Mn	56,38	40,71	38,55	34,89
Fe	4337	453,4	76,03	16,06
Co	0,31	0,24	0,23	0,17
Ni	1,58	1,43	1,40	1,19
Cu	0,27	0,43	0,42	0,38
Zn	5,9	5,75	4,87	4,92
Ga	0,017	0,006	0,009	0,008
Ge	0,015	0,021	0,020	0,021
As	1,34	0,67	0,63	0,54
Rb	2,27	2,24	2,25	2,20
Sr	100,2	94,67	94,75	86,33
Y	0,24	0,14	0,09	0,03
Zr	0,54	0,40	0,30	0,07
Nb	NI	NI	NI	0,0008
Mo	0,064	0,083	0,067	0,068
Cd	0,026	0,053	0,035	0,012
Sn	0,024	0,096	0,053	0,044
Sb	0,053	0,092	0,084	0,076
Cs	0,010	0,009	0,009	0,009
Ba	22,54	20,2	20,79	12,5
La	0,100	0,034	0,014	0,004
Ce	0,265	0,101	0,039	0,013
Pr	0,035	0,014	0,006	0,001
Nd	0,161	0,071	0,029	0,008
Sm	0,041	0,017	0,008	0,003
Eu	0,011	0,006	0,004	0,002

Sample:	Seng-1/100µm	Seng-1/100kDa	Seng-1/10kDa	Seng-1/1kDa
Gd	0,051	0,021	0,011	0,003
Tb	0,006	0,003	0,002	0,000
Dy	0,041	0,021	0,016	0,003
Ho	0,008	0,005	0,004	0,001
Er	0,031	0,018	0,016	0,004
Tm	0,005	0,003	0,002	0,001
Yb	0,031	0,017	0,012	0,004
Lu	0,005	0,003	0,003	0,001
Hf	0,017	0,012	0,007	0,005
W	<ld	<ld	<ld	0,003
Tl	NI	NI	NI	0,003
Pb	NI	NI	NI	0,023
Bi	0,002	0,001	0,000	<ld
Th	0,030	0,018	0,011	0,002
U	0,017	0,014	0,011	0,006

Annexe J : Analyses ICPMS des eaux de rivières 1^{ère} série échantillons Kar

Les concentrations sont données en ppb, < ld signifie que la valeur est en dessous la limite de détection, NI signifie que la valeur n'a pas été indiquée par le GET.

Sample:	KAR-1/100µm	KAR-1/20µm	KAR-1/0,8µm	KAR-1/0,45µm	KAR-1/0,1µm	KAR-1/100KDa	KAR-1/10KDa
Li	<ld						
Na	1089	1337	1186	1190	1177	1177	1204
Mg	1114	1060	1194	1187	1190	1182	1202
Al	66,23	53,5	37,92	25,27	29,06	23,49	76,59
Si	2555	2360	2487	2463	2497	2497	2538
P	4,6	13,79	3,03	0,06	2,26	2,07	0,47
K	220,7	219,1	236,4	229,9	229,2	235,4	239,4
Ca	4265	4121	4146	4187	4042	4239	4255
Sc	0,29	0,32	0,30	0,29	0,29	0,29	0,28
Ti	0,85	0,76	0,54	0,35	0,40	0,33	0,28
V	0,29	0,29	0,13	0,07	0,07	0,06	0,05
Cr	0,29	0,23	0,23	0,22	0,22	0,25	0,23
Mn	37,72	9,76	9,477	16,34	17,47	17,22	19,46
Fe	1882	1708	743	242,6	287,4	165,4	38,3
Co	0,18	0,03	0,03	0,04	0,04	0,08	0,12
Ni	0,29	0,19	0,20	0,23	0,22	0,34	0,34
Cu	0,26	0,30	0,32	0,09	0,46	0,14	0,45
Zn	5,09	3,3	2,3	7,4	1,8	14,9	32,5
Ga	0,008	0,003	0,004	0,003	0,003	0,002	0,008
Ge	0,005	0,004	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004
As	0,138	0,166	0,144	0,126	0,133	0,125	0,116
Rb	0,554	0,557	0,580	0,561	0,551	0,546	0,551
Sr	23,86	22,19	22,3	22,17	21,69	22,21	22,4
Y	0,088	0,068	0,049	0,039	0,042	0,037	0,029
Zr	0,086	0,070	0,078	0,063	0,069	0,062	0,059
Nb	0,002	0,003	0,014	0,008	0,006	0,004	0,004
Mo	0,124	0,115	0,139	0,133	0,118	0,129	0,136
Cd	0,020	0,002	0,005	0,016	0,002	0,016	0,013
Sn	0,083	<ld	0,007	0,069	0,001	0,070	0,070
Sb	0,019	0,016	0,035	0,035	0,111	0,028	0,027
Cs	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003
Ba	4,55	3,78	3,67	3,58	3,13	3,55	3,39
La	0,195	0,136	0,085	0,052	0,053	0,047	0,029
Ce	0,364	0,251	0,162	0,100	0,106	0,089	0,055
Pr	0,050	0,034	0,022	0,014	0,015	0,013	0,008
Nd	0,190	0,139	0,092	0,059	0,064	0,052	0,032
Sm	0,031	0,022	0,013	0,009	0,011	0,008	0,005
Eu	0,007	0,005	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002

Sample:	KAR-1/100µm	KAR-1/20µm	KAR-1/0,8µm	KAR-1/0,45µm	KAR-1/0,1µm	KAR-1/100KDa	KAR-1/10KDa
Gd	0,026	0,035	0,013	0,011	0,011	0,009	0,006
Tb	0,0030	0,0020	0,0014	0,0009	0,0012	0,0007	0,0008
Dy	0,0167	0,0119	0,0091	0,0066	0,0072	0,0058	0,0045
Ho	0,0028	0,0024	0,0018	0,0013	0,0013	0,0013	0,0009
Er	0,0091	0,0073	0,0058	0,0041	0,0045	0,0037	0,0026
Tm	0,0013	0,0009	0,0008	0,0006	0,0007	0,0006	0,0003
Yb	0,0089	0,0064	0,0067	0,0047	0,0051	0,0040	0,0031
Lu	0,0013	0,0008	0,0009	0,0007	0,0005	0,0006	0,0006
Hf	0,0035	0,0025	0,0048	0,0041	0,0037	0,0039	0,0030
W	0,0020	0,0087	0,0127	0,0058	0,0078	0,0037	0,0056
Tl	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
Pb	0,084	0,073	0,041	0,025	0,015	0,051	0,024
Bi	0,001	0,001	0,001	0,0003	0,001	0,0004	0,0001
Th	0,017	0,019	0,017	0,012	0,014	0,011	0,008
U	0,023	0,019	0,018	0,016	0,015	0,016	0,015

Annexe K : Analyses ICPMS des eaux de rivières 2^{ème} série échantillons OR

Les concentrations sont données en ppb, < ld signifie que la valeur est en dessous la limite de détection, NI signifie que la valeur n'a pas été indiquée par le GET.

Sample:	OR-1/20µm	OR-1/0,1µm	OR- 1/100kDa	OR-1/10kDa	OR-1/1kDa
Li	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
B	0,89	1,17	1,06	1,10	0,69
Na	963,4	775,6	789,5	776,5	857,9
Mg	564	545,3	560,5	544,9	427,6
Al	189,4	180,8	180,4	157,3	59,2
Si	1955	2120	2193	2217	1857
P	7,03	1,04	2,60	0,05	1,373
K	40,15	40,06	38,63	38,13	26,49
Ca	2166	2062	2122	2026	1430
Sc	0,28	0,29	0,28	0,27	0,21
Ti	1,11	0,73	0,61	0,47	0,19
V	0,17	0,11	0,09	0,09	0,08
Cr	0,43	0,40	0,37	0,36	0,22
Mn	9,29	8,34	6,08	5,468	4,21
Fe	245	120,2	77,66	48,44	7,881
Co	0,10	0,11	0,08	0,06	0,01
Ni	0,68	0,80	0,68	0,65	0,36
Cu	0,84	0,81	0,78	0,70	0,47
Zn	5,78	2,13	1,87	5,81	3,27
Ga	0,005	0,007	0,007	0,004	0,001
Ge	0,006	0,004	0,004	0,003	0,002
As	0,12	0,11	0,11	0,10	0,07
Rb	0,27	0,25	0,26	0,25	0,21
Sr	6,72	6,79	6,88	6,58	4,65
Y	0,18	0,17	0,17	0,14	0,06
Zr	0,13	0,13	0,13	0,13	0,03
Nb	0,009	0,012	0,007	0,005	<ld
Mo	0,004	0,007	0,003	0,002	<ld
Cd	0,002	0,004	0,003	0,003	0,002
Sn	<ld	0,0006	0,002	0,00002	<ld
Sb	0,023	0,165	0,025	0,023	0,010
Cs	0,0011	0,0020	0,0016	0,0014	0,0008
Ba	8,81	8,90	8,81	7,98	4,83
La	0,393	0,363	0,363	0,278	0,085
Ce	0,727	0,669	0,648	0,505	0,159
Pr	0,095	0,090	0,087	0,069	0,023
Nd	0,353	0,328	0,326	0,260	0,087

Sample:	OR-				
	OR-1/20 μ m	OR-1/0,1 μ m	1/100kDa	OR-1/10kDa	OR-1/1kDa
Sm	0,060	0,058	0,055	0,042	0,016
Eu	0,013	0,012	0,011	0,009	0,003
Gd	0,103	0,050	0,046	0,039	0,025
Tb	0,006	0,006	0,006	0,005	0,002
Dy	0,034	0,032	0,032	0,026	0,010
Ho	0,006	0,006	0,006	0,005	0,002
Er	0,019	0,018	0,018	0,015	0,006
Tm	0,003	0,003	0,002	0,002	0,0008
Yb	0,016	0,017	0,015	0,014	0,006
Lu	0,002	0,003	0,002	0,002	0,0012
Hf	0,007	0,007	0,007	0,007	0,002
W	<ld	0,0019	0,0017	0,00010	<ld
Tl	<ld	<ld	0,0012	0,0002	<ld
Pb	0,025	0,010	0,003	0,012	<ld
Bi	0,0009	0,0005	0,0005	0,0002	0,00005
Th	0,037	0,042	0,038	0,032	0,0056
U	0,008	0,007	0,008	0,007	0,002

Annexe L : Analyses ICPMS des eaux de rivières

2^{ème} série échantillons Seng

Les concentrations sont données en ppb, < ld signifie que la valeur est en dessous la limite de détection, NI signifie que la valeur n'a pas été indiquée par le GET.

Sample:	Seng-1/100µm	Seng-1/10kDa
Li	7,31	9,02
B	NI	NI
Na	2852	2602
Mg	3790	3541
Al	83,4	24,1
Si	NI	NI
P	256,1	<ld
K	1698	1640
Ca	20730	18980
Sc	NI	NI
Ti	2,05	0,81
V	0,74	0,16
Cr	0,72	0,47
Mn	56,38	38,55
Fe	4337	76,03
Co	0,31	0,23
Ni	1,58	1,40
Cu	0,27	0,42
Zn	5,90	4,87
Ga	0,017	0,009
Ge	0,015	0,020
As	1,34	0,63
Rb	2,27	2,25
Sr	100,2	94,75
Y	0,24	0,09
Zr	0,54	0,30
Nb	NI	NI
Mo	0,064	0,067
Cd	0,026	0,035
Sn	0,02	0,05
Sb	0,0531	0,0844
Cs	0,0096	0,0091
Ba	22,54	20,79
La	0,100	0,014
Ce	0,265	0,039
Pr	0,035	0,006

Sample:	Seng-1/100µm	Seng-1/10kDa
Nd	0,161	0,029
Sm	0,041	0,008
Eu	0,011	0,004
Gd	0,051	0,011
Tb	0,006	0,002
Dy	0,041	0,016
Ho	0,008	0,004
Er	0,031	0,016
Tm	0,005	0,002
Yb	0,031	0,012
Lu	0,005	0,003
Hf	0,017	0,007
W	<ld	<ld
Tl	NI	NI
Pb	0,258	0,012
Bi	0,0017	0,0004
Th	0,0305	0,0112
U	0,017	0,011

Forename and Name: Sébastien Mialle

Title: Analytical developments in thermal ionization mass spectrometry for isotope analysis of low amount.

Abstract:

In the framework of the French transmutation project of nuclear wastes, experiments consisted in the irradiation in a fast neutron reactor of few milligrams of isotopically enriched powders. Hence, the isotopic analysis of very small amount of irradiation products is one of the main issues. The aim of this study was to achieve analytical developments in thermal ionization mass spectrometry in order to accurately analyze these samples. Several axes were studied including the new total evaporation method, deposition techniques, electron multiplier potentialities and comparison between different isotope measurement techniques. Results showed that it was possible to drastically decrease the amounts needed for analysis, especially with Eu and Nd, while maintaining an uncertainty level in agreement with the project requirements.

Keywords: nuclear waste, transmutation, thermal ionization mass spectrometry, total evaporation, low amount, deposition techniques, detection system

Prénom et nom : Sébastien Mialle

Titre de la thèse : Développements analytiques en spectrométrie de masse à thermo-ionisation pour l'analyse isotopique de faibles quantités.

Directeur de Thèse : Jérôme Viers

Lieu et Date de soutenance : 29 Novembre 2011 à Saclay

Résumé :

Dans le cadre de l'étude de la transmutation des déchets nucléaires, des expériences ont consistées en l'irradiation dans un réacteur à neutrons rapide de quelques milligrammes de poudres isotopiquement enrichies. L'objectif de cette étude est de réaliser des développements analytiques en spectrométrie de masse à thermo-ionisation afin de déterminer la composition isotopique des produits formés en faibles quantités après irradiation. Les développements se sont déroulés autour de plusieurs axes : le développement de nouvelles méthodes de consommation totale, l'étude des techniques de dépôt, l'exploration des potentialités des multiplicateurs d'électrons et la comparaison des différentes techniques utilisées. Ils ont permis de réduire les quantités analysables des éléments étudiés, Nd et Eu, d'un facteur 150 en conservant un niveau d'incertitudes en adéquation avec les enjeux du projet.

Mots-Clés : déchets nucléaires, transmutation, spectrométrie de masse à thermo-ionisation, consommation totale, faibles quantités, technique de dépôts, système de détection.

Discipline : Chimie Analytique

Laboratoires de rattachement :

Laboratoire de Géosciences
et Environnement de Toulouse
Avenue E. Belin
31000 Toulouse

DEN/DANS/DPC/SECR/
Laboratoire d'Analyse Nucléaire
Isotopique et Élémentaire PC 33
91191 Gif/Yvette