



HAL
open science

Développements analytiques pour des mesures isotopiques par spectrométrie de masse multicollection dans le domaine du nucléaire

Hélène Isnard

► **To cite this version:**

Hélène Isnard. Développements analytiques pour des mesures isotopiques par spectrométrie de masse multicollection dans le domaine du nucléaire. Chimie. SORBONNE UNIVERSITE, 2018. tel-04565363

HAL Id: tel-04565363

<https://cea.hal.science/tel-04565363>

Submitted on 1 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mémoire de synthèse des travaux en vue de présenter
L'Habilitation à Diriger des Recherches

**Développements analytiques pour des mesures isotopiques
par spectrométrie de masse multicollection dans le
domaine du nucléaire**

Hélène ISNARD

Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (LANIE)

Soutenance le 19 décembre 2018

Devant un jury composé de:

Pr Franck VANHAECKE, Department of Chemistry Ghent University, Rapporteur

Dr Olivier BRUGUIER, Université de Montpellier, Rapporteur

Pr POTIN GAUTIER Martine, Université de Pau Pays de l'Adour, Rapporteur

Dr Yetunde AREGBE, European Commission Joint Research Centre, Geel Belgique

Dr Fabien POINTURIER, CEA Bruyère le Châtel

Dr Romain MILLOT, BRGM

Dr Christophe FALGUERES, Département de Préhistoire du MNHN,

Dr ALVES Sandra, Sorbonne Université, Jussieu

Dr BALBAUD Fanny, CEA Saclay

Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives

Direction de l'Energie Nucléaire

Département de Pysico-Chimie (DPC)

Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS)

Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (LANIE)

Table des matières

Introduction	3
Chapitre 1 : Instrumentation et phénomènes inhérents aux techniques de spectrométrie de masse	5
Chapitre 2 : Echantillons d'étude dans le domaine du nucléaire et besoins en termes de mesures isotopiques.....	12
Chapitre 3 : Développements analytiques en cellule de collision-réaction pour des mesures isotopiques.....	23
Chapitre 4 : Détection et mesures de faibles signaux	33
Chapitre 5 : Couplage de techniques séparatives avec l'ICPMS MC et l'acquisition de signaux transitoires.....	40
Chapitre 6 : Perspectives de recherche	54
Références	66
CV détaillé.....	75

Introduction

L'analyse isotopique a toujours été au cœur de mes activités de recherche lors de ma thèse réalisée au centre de recherche du Géotop à l'Université du Québec à Montréal puis à mon arrivée au Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Élémentaire (LANIE) en 2003 en tant qu'ingénieur de recherche en charge de développements analytiques en spectrométrie de masse multicollection pour des applications dans le domaine du nucléaire. Dans le domaine des géosciences l'outil isotopique est essentiel notamment pour la datation, la détermination de l'origine des éléments ou encore le traçage de processus. Mon sujet de thèse portait sur la détermination des rapports isotopiques par spectrométrie de masse à source plasma multicollection de roches et minéraux du bouclier canadien, d'âges supérieurs à 2,5 milliards d'années [1,2]. L'objectif de cette thèse était à travers plusieurs systématiques isotopiques (Lu-Hf, Sm-Nd et Pb-Pb) d'apporter des réponses sur l'histoire géologique des régions étudiées et d'ajouter des éléments de discussion et de compréhension sur la formation de la croûte continentale terrestre dont l'origine est très discutée [3]. Au cours de cette thèse mon intérêt premier s'est porté sur les techniques de spectrométrie de masse dont on disposait au laboratoire et notamment d'un instrument qui venait à peine de faire son apparition dans les laboratoires de géoscience, le spectromètre de masse à source plasma à couplage inductif et système multicollection (ICPMS MC) [4], dont le Géotop a acquis en 1998 une des trois premières générations d'instrument, l'Isoprobe [5]. J'ai eu la chance de travailler sur une technique où il y avait tout à découvrir et où le rêve ultime des géochimistes était d'analyser des éléments présents en très faibles quantités, à des précisions équivalentes ou même inférieures à celles que l'on obtenaient en spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS), et en minimisant voire en s'affranchissant des étapes de séparation chimique en amont. Je ne me doutais pas à cette époque que la route était longue et semée de verrous analytiques à franchir. Cette route j'ai eu la chance de pouvoir la poursuivre à mon arrivée au LANIE en 2003 où la première mission que l'on m'a confiée était la responsabilité de l'ICPMS MC que le laboratoire venait d'acquérir, instrument similaire à celui du Géotop mais dédié à la mesure isotopique d'échantillons radioactifs. Mon immersion a été brutale car je découvrais de nouveaux isotopes formés au cœur des réacteurs nucléaires, des besoins différents de ceux des géochimistes en terme de justesse et de précision des mesures et cette nécessité de réduire au maximum au cours du protocole analytique les étapes de préparation,

de séparation et de mesures afin de minimiser au maximum, dans la mesure du possible, le temps d'exposition des analystes et donc la dose radioactive reçue.

Ce manuscrit présente l'ensemble des développements analytiques que j'ai mené au sein du laboratoire et les travaux de recherche que j'ai encadrés au cours de stages, thèses ou post-docs. Les deux premiers chapitres permettront de présenter les techniques analytiques et les échantillons étudiés ainsi que l'expression des besoins en termes de mesures isotopiques dans le domaine du nucléaire. Puis le manuscrit s'organisera autour de trois grands axes de recherche. Le premier concerne les développements analytiques en cellule de collision-réaction de l'ICPMS MC afin de réaliser des séparations directes d'éléments interférents au sein même du spectromètre de masse. Le second axe présente les développements réalisés dans le cas de l'analyse de très faibles quantités de matière sur des échantillons où les isotopes formés dans les réacteurs sont présents à l'état de traces ou d'ultra-traces. Et enfin le dernier axe se focalisera sur les développements en couplage entre plusieurs techniques de séparation, la chromatographie liquide haute performance (HPLC), et l'électrophorèse capillaire (EC), avec un ICPMS MC. Enfin le dernier chapitre abordera les perspectives de recherche en se projetant aussi sur les technologies futures dans le domaine de l'analyse isotopique de haute précision.

Chapitre 1 : Instrumentation et phénomènes inhérents aux techniques de spectrométrie de masse

Les techniques de **spectrométrie de masse multicollektion** sont des outils dédiés à la mesure isotopique juste et précise des **rapports isotopiques** de l'ensemble des éléments de la table périodique. Néanmoins afin d'atteindre les **meilleures performances possibles** il est nécessaire de parfaitement maîtriser les **phénomènes inhérents à ces techniques**. La compréhension et la maîtrise de ces phénomènes constituent un axe de recherche permanent et guident l'évolution de ces techniques analytiques au cours du temps.

Pour la mesure de rapports isotopiques les techniques de spectrométrie de masse sont celles qui fournissent les résultats les plus justes et les plus reproductibles. Un dossier des Techniques de l'Ingénieur rédigé en collaboration avec Frédéric Chartier et Anthony Nonell a été publié en 2014 [6] et présente les performances actuelles et les évolutions futures des techniques de spectrométrie de masse ainsi que leurs principales applications dans le cadre de l'analyse isotopique des éléments.

Différentes sources d'ionisation sont présentes sur les spectromètres de masse en fonction de la nature (gazeuse, solide ou liquide) de l'échantillon étudié. Les deux techniques auxquelles on s'intéressera dans ce manuscrit sont les techniques de spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif multicollecteur ICPMS MC et à thermo-ionisation TIMS. Ces deux techniques sont dédiées très majoritairement à l'étude d'échantillons sous forme liquide et dans la majorité des cas une séparation chimique de l'élément d'intérêt est nécessaire en amont de l'analyse isotopique afin de s'affranchir des interférences spectrales et non spectrales.

Les points forts communs à ces deux techniques et qui leur permettent d'atteindre des niveaux de précision inférieurs au pour mille pour la mesure de rapports isotopiques sont le secteur magnétique permettant la séparation des ions selon leur rapport masse sur charge et le système de détection constitué de plusieurs détecteurs (multicollektion, MC).

L'analyseur à secteur magnétique permet la dispersion spatiale des ions de différents rapports m/z grâce à l'utilisation d'un champ électromagnétique placé perpendiculairement au faisceau d'ions. Les paramètres optiques du secteur magnétique peuvent être définis de façon à obtenir un spectre de masse présentant des pics dont le sommet est plat (plateaux). La mesure des

intensités au centre de ce plateau permet l'acquisition de signaux de très bonne stabilité. Le pouvoir de résolution d'un secteur magnétique peut atteindre des valeurs supérieures à 10 000 permettant de résoudre dans certains cas des interférences avec des ions polyatomiques dans le cas notamment des ICPMS MC. Le second point fort de ces deux techniques est le système multicollecion qui a fait son apparition sur les TIMS dans les années 1980 et a permis de gagner un facteur 10 ou plus sur la précision des mesures obtenues. Plusieurs détecteurs sont positionnés de manière à réaliser la mesure simultanée des intensités des courants d'ions des différents isotopes d'un élément. Cette simultanéité permet d'améliorer significativement la reproductibilité des mesures isotopiques en s'affranchissant des fluctuations des courants d'ions durant l'analyse.

Ce premier chapitre est consacré à une présentation courte du TIMS et de l'ICPMS MC en mettant l'accent sur les phénomènes inhérents à ces deux techniques, le fractionnement isotopique et le biais de masse, qu'il est nécessaire de parfaitement corriger afin d'obtenir des résultats justes et précis. Les stratégies analytiques pour tenir compte de ces phénomènes sur des problématiques nucléaires seront discutées au travers d'exemples précis et publiés.

1.1. La spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)

La spectrométrie de masse à thermo-ionisation est constituée d'une source qui se caractérise par une ionisation de surface qui met en jeu l'ionisation par des températures supérieures à 1000 K d'un élément dans une source dite « solide » à pression réduite. Les ions formés passent ensuite 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 d'un secteur magnétique, puis détectés par plusieurs détecteurs.

L'échantillon à analyser est déposé sous forme liquide (quelques μl) sur un filament métallique (Re, Ta ou W dans la majorité des cas). Une fois le liquide évaporé, l'échantillon se trouve sous la forme d'un dépôt solide sur le filament. A l'intérieur de la source le filament est chauffé par effet joule à une température comprise entre 1000 et 3000 K, provoquant la vaporisation et l'ionisation de l'élément. Un certain nombre d'ions monochargés et d'atomes neutres sont ainsi produits. Le rendement d'ionisation défini par la loi de Saha-Langmuir [7] dépend de la fonction de travail du métal à fournir des électrons, du potentiel de première ionisation de l'élément à ioniser et de la température. Les éléments qui seront favorisés pour l'analyse par TIMS sont les éléments qui possèdent généralement un faible potentiel de première ionisation. Afin d'optimiser le rendement d'ionisation il est donc possible

d'accroître la fonction de travail du filament, de favoriser une forme chimique de l'élément d'intérêt par rapport à une autre [8-12] ou encore d'optimiser la technique de dépôt sur le filament [13-14].

Le fractionnement isotopique

Le fractionnement isotopique est un phénomène inhérent à la technique de spectrométrie de masse à thermo-ionisation. Il peut être expliqué soit via des phénomènes d'évaporation soit via la diffusion. 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. De ce fait, de nombreuses lois empiriques ont été décrites pour corriger des effets du fractionnement et les lois linéaires [15] et exponentielles [16] sont majoritairement utilisées.

Différentes stratégies peuvent être appliquées pour tenir compte du fractionnement isotopique. Celle qui permet d'obtenir les meilleures reproductibilités est la normalisation interne [16]. Elle est majoritairement appliquée dans le domaine des géosciences pour des éléments possédant plus d'un isotope stable et donc un rapport isotopique invariant (Ca, Nd, Sr ..) ou pour des éléments où il est possible de rajouter à l'échantillon un traceur possédant un rapport isotopique invariant et certifié (cas de la mesure des rapports isotopiques de l'uranium avec ajout d'un traceur ^{233}U - ^{236}U très largement utilisé en géoscience). Dans le cas de la normalisation interne les rapports isotopiques déterminés seront des rapports isotopiques relatifs au rapport de normalisation, rapport dont l'incertitude dans la grande majorité des études de géosciences n'est pas prise en compte.

Pour certains éléments comme le Pb cette normalisation interne n'est pas possible dans la mesure où il ne possède qu'un isotope stable (^{204}Pb) et dans ce cas soit on envisage la méthode de double ou triple spike [17,18], méthode que je ne détaillerai pas ici car très peu utilisée actuellement dans le nucléaire, soit on réalise une normalisation externe. La normalisation externe repose sur l'analyse d'un standard isotopique dans les mêmes conditions que l'échantillon afin de déterminer un coefficient de fractionnement appliqué ensuite à l'échantillon. Dans le domaine du nucléaire cette stratégie est largement utilisée dans la mesure où dans les échantillons après irradiation aucun rapport isotopique de l'élément d'intérêt n'est connu. On utilise des standards isotopiques certifiés (MRC) fournis par les laboratoires de métrologie dont les rapports isotopiques peuvent être considérés comme absolus. Pour l'uranium notamment, élément majeur dans le nucléaire, ces matériaux

de références certifiés sont très nombreux et possèdent une très large gamme de rapports isotopiques. Pour d'autres éléments (Nd, Gd, Sm..) on se base sur des solutions naturelles que l'on qualifie si possible par la technique de consommation ou évaporation totale. Présentée pour la première fois au Meeting ESARDA en 1987 à Londres par Romkowski [19] sur des échantillons nucléaires, elle repose sur un principe simple : l'évaporation de l'intégralité de l'échantillon et la collection de tout le signal émis pour chaque isotope afin de minimiser le phénomène de fractionnement isotopique. Il réside néanmoins un facteur de biais instrumental au niveau du système de focalisation mais qui peut être pris en compte [20-21].

En raison de tous les avantages présentés ci-dessus, la consommation totale ou évaporation totale est très utilisée notamment pour la mesure isotopique de l'uranium et du plutonium dans le domaine du nucléaire [21]. A mon arrivée au LANIE en 2003, cette méthode étant marginale dans les laboratoires de géosciences [22-23], j'ai pu bénéficier de toute l'expérience du laboratoire sur l'utilisation de cette méthode et je me suis intéressée de très près aux études qui avaient été réalisées dès le début des années 90 dans le laboratoire sur les lanthanides (Nd, Gd, Sm, Lu) [24]. Il est alors apparu que les valeurs obtenues par cette technique pouvaient parfaitement être utilisées comme valeur de normalisation pour des mesures par ICPMS MC [25]. Cette étude a permis de reposer ces valeurs comme valeurs de références et sont maintenant très largement utilisées par les laboratoires de géosciences pour le samarium notamment [26-27].

1.2. La spectrométrie de masse à source à plasma à couplage inductif et multicollection (ICPMS MC)

En raison des faibles rendements d'ionisation de la source à thermo-ionisation, la mesure de rapports isotopiques en TIMS pour des éléments à fort potentiel de première ionisation s'avérait difficile voire impossible. Le besoin, pour les géochimistes en particulier, de disposer d'un instrument permettant la mesure isotopique d'éléments réfractaires tels que le W ou l'Hf [28] à des incertitudes équivalentes au TIMS a vu l'émergence d'une nouvelle technique au début des années 1990, l'ICPMS MC [4,29]. La différence fondamentale par rapport au TIMS est la source d'ionisation qui est un plasma à couplage inductif (ICP). Ce plasma est créé à partir d'un gaz, l'argon, introduit dans une torche en quartz autour de laquelle est appliquée par l'intermédiaire d'une bobine d'induction, un champ radiofréquence (27 à 64 MHz) de puissance moyenne entre 1 et 2,5 kW. Le gaz obtenu est un gaz partiellement ionisé mais macroscopiquement électriquement neutre, de température

supérieure à 5000K, permettant l'ionisation à plus de 80% de la plupart des éléments. L'échantillon est introduit en continu jusqu'à un nébuliseur qui transforme le liquide en un brouillard de fines gouttelettes créant ainsi un aérosol qui arrive au plasma via un injecteur. A la température du plasma, l'aérosol est atomisé et les atomes sont excités et ionisés. Une interface permet d'extraire les ions du plasma et de les introduire dans le spectromètre de masse. Afin de réduire la dispersion énergétique du faisceau d'ions, avant son entrée dans le secteur magnétique, différentes stratégies existent sur les instruments. On utilise soit un secteur électrostatique, on parle alors de spectromètre de masse à double focalisation (secteur électromagnétique plus secteur électrostatique) soit une cellule de collision-réaction [5]. L'instrument utilisant cette technologie sera abordé plus en détail par la suite (Chapitre 3). Les faisceaux d'ions séparés sont ensuite détectés par un système multicollecteur composé de différents types de détecteurs.

Le biais de masse

Il résulte des effets de charge se produisant dans les régions de l'appareil à champ électrostatique faible [30-31] qui engendrent une transmission préférentielle des ions lourds dans l'analyseur. Ce biais est dépendant de la masse de l'élément analysé. Il est de l'ordre de 10 à 20 % pour des masses inférieures à 10, de 2 à 10% pour des masses entre 20 et 120 et de 1 à 2% pour des masses supérieures à 120. Le biais de masse est corrigé en utilisant des lois mathématiques. La plus utilisée en ICPMS MC est la loi exponentielle [16]. De façon similaire au fractionnement isotopique en TIMS le biais de masse peut être corrigé en interne ou en externe. Dans le domaine des géosciences le critère recherché est la précision ultime des mesures et chaque laboratoire compare les reproductibilités obtenues sur chaque instrument et pour chaque élément. Cette recherche est un guide permanent pour le développement des nouvelles générations d'ICPMS MC. Dans le domaine du nucléaire, où l'on cherche à acquérir des rapports isotopiques absolus dans la majorité des cas, la précision des mesures est un critère important mais le critère majeur est la justesse des mesures. En confrontant l'approche géoscience acquise au cours de ma thèse et les besoins analytiques dans le domaine du nucléaire que j'ai découvert à mon arrivée au LANIE en 2003, le premier travail de recherche auquel je me suis confronté était la mise au point des mesures isotopiques du Sm et du Gd par ICPMS MC pour des mesures isotopiques dans des combustibles irradiés [25]. La mise en place de ces procédures a permis, sur la base de données acquises au cours de plusieurs sessions analytiques réalisées sur une période d'un an sur des solutions de Gd et Sm

naturel, de mettre évidence une variation du facteur de biais de masse sur la gamme de masse des isotopes du Gd et du Sm. Cette observation avait déjà été faite sur du Nd par Vance et Thirwall [32] et est confirmé lors de cette étude pour deux éléments proche en masse le Gd et le Sm. Cette étude a permis de mieux cerner les phénomènes à prendre en compte sur l'instrument du laboratoire et de les considérer par la suite pour l'ensemble des études réalisées.

1.3. Complémentarité des techniques

Le TIMS et l'ICPMS MC sont deux techniques dédiées à l'acquisition de rapports isotopiques à des précisions qui permettent d'accéder aujourd'hui à l'étude de processus de plus en plus fins. Dans les laboratoires de géoscience les ICPMS MC sont aujourd'hui utilisées pour une large gamme d'éléments du Li jusqu'à l'U. Dans les laboratoires du nucléaire l'implantation de cette technique est beaucoup moins rapide et peut s'expliquer en partie par le fait que les besoins en terme de mesures isotopiques se limitent majoritairement à la mesure isotopique de l'U et du Pu. Pour ces deux éléments le TIMS demeure encore la technique de référence en raison d'une meilleure sensibilité en abondance¹ par rapport à l'ICPMS MC ce qui reste un critère majeur de performance pour la mesure des rapports mineurs de l'U, et pour l'²³⁶U notamment.

Néanmoins en raison de leur différence en termes de phénomènes physiques observés lors de la mesure ces deux techniques sont très complémentaires et les comparaisons inter techniques pour des mesures isotopiques sont majeures pour s'assurer de la validité des procédures développées, de la justesse des mesures et pour mieux comprendre les phénomènes physiques inhérents à chaque instrument. Dès que cela est possible des comparaisons sont réalisées au laboratoire entre des mesures en TIMS et ICPMS MC pour un même échantillon.

Pour certains éléments où il n'existe pas de standard isotopique la comparaison entre les deux techniques est indispensable pour s'assurer de la justesse des mesures et pour l'évaluation de l'incertitude. C'est le cas de la mesure des compositions isotopiques du Cs dans des combustibles nucléaires. Le césium est un produit de fission présent dans des combustibles irradiés (cf partie 2) et possède quatre isotopes : 133 (stable), 134 ($T_{1/2}=2,07$ ans), 135 ($T_{1/2}=2 \times 10^6$ ans) et 137 ($T_{1/2}=30,1$ ans). Dans la mesure où il n'existe qu'un seul isotope stable du Cs (133), aucun standard isotopique certifié n'existe et de plus cet élément est

¹ 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 $m \pm 1$

difficilement mesurable par la technique de consommation totale en TIMS. En conséquence pendant de nombreuses années au LANIE la mesure isotopique du Cs en TIMS a été mise en place sur la base de l'étude expérimentale de l'évolution des rapports isotopiques au cours du temps. Pour valider les mesures réalisées en TIMS des comparaisons ont donc été réalisées en ICPMS MC dans le cadre d'un contrat d'apprentissage que j'ai encadré en 2004-2005, travail qui a ensuite fait l'objet d'une publication [33]. Par cette technique le biais de masse étant un phénomène dépendant de la masse il a été évalué sur deux éléments proches en masse l'antimoine (^{121}Sb et ^{123}Sb) et l'Eu (^{151}Eu et ^{153}Eu), éléments pour lesquels la moyenne des masses (~ 137) est proche de la masse du Cs. Les standards isotopiques d'antimoine et d'euporium ont été analysés avant et après chaque mesure de la fraction purifiée de Cs et les moyennes des valeurs de biais obtenues ont été appliquées aux rapports isotopiques du Cs.

Des comparaisons ont été réalisées sur deux types de combustibles irradiés (dont nous reparlerons au chapitre 2) et ont montré que les reproductibilités obtenues étaient comparables entre les deux techniques sur les deux rapports principaux $^{133}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$ et $^{137}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$ (meilleures que 0,2%). Pour le rapport $^{134}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$, plus difficilement mesurable en raison de la faible abondance du ^{134}Cs (<2%), la reproductibilité est légèrement meilleure en TIMS qu'en ICPMS MC (0,5% contre 0,8%). Les rapports isotopiques obtenus par les deux techniques se recoupent aux incertitudes près. Ce travail a permis de valider la méthode mise en place par TIMS au laboratoire depuis de nombreuses années et de développer une approche nouvelle de correction du biais de masse pour les isotopes du Cs dans des échantillons nucléaires par ICPMS MC.

Ce premier chapitre a permis de présenter les **techniques analytiques** qui seront discutées par la suite dans ce manuscrit. Les développements analytiques réalisés sur ces instruments doivent tenir compte des **phénomènes inhérents aux instruments** et des stratégies analytiques doivent être inventées afin de parfaitement les contraindre pour la **réalisation de mesures isotopiques justes et précises**.

Chapitre 2: Echantillons d'étude dans le domaine du nucléaire et besoins en termes de mesures isotopiques

La **mesure isotopique** occupe une place majeure dans le domaine du nucléaire pour la caractérisation d'**échantillons avant ou après irradiation**. Le suivi des compositions isotopiques des principaux éléments du **cycle du combustible** et notamment de l'U et du Pu est majeur pour l'optimisation des différentes étapes du cycle ou encore les suivis des **bilans de matière nucléaire** présentes dans les installations. Les matrices étudiées sont diverses et de nombreux besoins existent pour la caractérisation à des **précisions de quelques pour mille** de matériaux nucléaires.

Dans le domaine du nucléaire la mesure isotopique est nécessaire à toutes les étapes du cycle du combustible depuis l'extraction de l'uranium jusqu'au retraitement du combustible irradié et au stockage des déchets radioactifs. De plus, associée aux activités nucléaires, la mesure isotopique intervient aussi pour la surveillance de l'environnement, le contrôle du respect des traités internationaux ou encore la mise en évidence d'éventuels trafics illicites de matériaux radioactifs. Lorsque de faibles incertitudes de mesure sont requises, les techniques de spectrométrie de masse sont souvent les seules à présenter les performances analytiques adéquates, à l'exception de radionucléides de très courtes périodes où les techniques de mesures nucléaires sont plus sensibles.

Dans ce chapitre seront présentés les différents types d'échantillons nucléaires qui ont fait l'objet de développements analytiques en les replaçant dans leur contexte d'étude et en s'attachant à souligner l'intérêt de l'acquisition de rapports isotopiques ou élémentaires. De plus dans cette partie nous détaillerons aussi les différents séparations mises en œuvre pour la mesure de rapports isotopiques afin de souligner l'apport des développements analytiques présentés dans les chapitres suivants (chapitre 3 et 5) qui vise à simplifier voire éliminer les étapes séparatives mises en œuvre en amont de la mesure. En effet si le TIMS et l'ICPMS MC sont des techniques présentant les meilleures performances pour la mesure précise de rapports isotopiques, leur mise en œuvre se heurte à certaines difficultés comme les interférences spectrales² et non spectrales³. L'approche la plus classique pour s'affranchir des interférences

² Les interférences spectrales correspondent à la détection simultanée de deux espèces distinctes dont les rapports m/z sont trop proches pour être résolus (ou dissociés) par l'instrument.

consiste à purifier l'élément d'intérêt vis-à-vis des autres éléments de la matrice. Ces purifications sont généralement réalisées à l'aide de méthodes chromatographiques (résines échangeuses d'ions, résines extractantes, chromatographie en phase liquide...) ou électrocinétique (électrophorèse capillaire). L'incertitude finale sur la mesure isotopique tenant compte de l'ensemble du processus analytique, depuis la mise en solution dans le cas d'échantillons solides, il est important de parfaitement maîtriser l'ensemble des étapes du processus.

2.1. Echantillons de tronçons de combustibles irradiés

La caractérisation précise de l'inventaire des radionucléides présents dans des tronçons de combustibles irradiés est fondamentale pour la compréhension de l'évolution des combustibles usés au travers de la qualification des codes de calculs neutroniques [34]. Ces codes visent principalement à prédire le comportement des cœurs de réacteurs, à qualifier les grandeurs d'intérêt pour la physique du cycle du combustible (bilan matière, criticité, puissance résiduelle, radiotoxicité ...), ou encore à étudier et à caractériser des phénomènes physiques spécifiques, notamment dans le cadre du développement des réacteurs et des combustibles du futur. Ils sont validés par une approche comparative calcul/expérience (C/E), où les résultats des calculs issus des différents codes sont comparés aux résultats expérimentaux de mesures isotopiques et élémentaires obtenus sur des échantillons ciblés.

Le combustible nucléaire contient les matières fissiles (uranium, plutonium...) qui fournit l'énergie dans le cœur d'un réacteur nucléaire en entretenant la réaction nucléaire en chaîne de fission nucléaire. Dans les centrales nucléaires françaises les combustibles utilisés sont de type UO_x (oxydes d'uranium) et MO_x (oxyde mixte uranium/plutonium) qui se présentent sous forme de pastilles. Ces pastilles sont empilées dans un tube en alliage de zirconium, appelés gaine. L'ensemble pastille gaine constitue un crayon. Après irradiation le combustible est formé majoritairement d'uranium et de plutonium (à plus de 90%), de produits de fission résultant de la fission des isotopes fissiles (²³⁵U et ²³⁹Pu principalement) et d'actinides mineurs (Np, Am et Cm) formés par captures multiples des isotopes de l'uranium. Un spectre en masse des produits de fission réalisé au laboratoire par ICPMS quadripolaire (ICPMS Q) est présenté à la figure 2.1. On remarque l'allure générale dite à deux bosses puisque dans la majorité des fissions les deux atomes formés ont des nombres de nucléons différents avec

³ Les interférences non spectrales (ou effets de matrice) sont quand à elle liées aux éléments autres que l'analyte mais susceptible de modifier les conditions de l'analyse.

typiquement un noyau de 133 à 144 nucléons (éléments de la famille des lanthanides) et un plus petit de 90 à 100 nucléons (éléments de la famille des éléments métalliques).

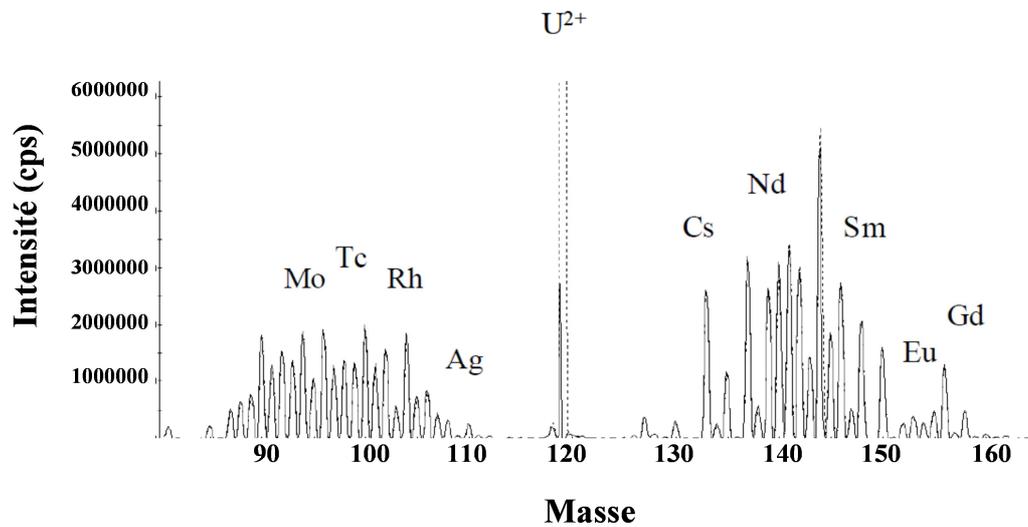


Figure 2.1. : Spectre de masse obtenu par ICPMS Q des produits de fission dans un combustible irradié. On observe à la masse $m/z=119$ l'ion uranium 238 doublement chargé.

Afin d'analyser les éléments présents dans ces combustibles irradiés par spectrométrie de masse une dissolution est réalisée en cellule blindée dans les installations de Marcoule en milieu nitrique concentré où la majorité des éléments d'intérêts sont dissous à plus de 99%. Dans cette solution diluée les compositions isotopiques et élémentaires des principaux actinides (U, Pu, Np, Am, Cm) ainsi que certains produits de fission (Nd⁴, Eu, Gd, Sm, Ce, Cs⁴, Sr) sont requises. Les éléments d'intérêts sont présentés dans le tableau 2.1.

Les mesures élémentaires sont réalisées par la technique de dilution isotopique (DI) [35] à traceurs simples ou multiples qui permettent d'atteindre les meilleurs niveaux d'incertitudes [36]. Avant analyse par spectrométrie de masse les analytes d'intérêts doivent être purifiés pour s'affranchir des interférences spectrales ou non spectrales. La première étape de purification est réalisée par chromatographie gravitationnelle sur colonne ouverte avec une résine anionique et en milieu nitrique. L'uranium et le plutonium sont retenus sous forme de complexes anioniques tandis que la fraction contenant les produits de fission et actinides mineurs est éluée [37]. Après cette première étape de séparation l'U et le Pu sont analysés par TIMS généralement. La fraction contenant les produits de fission et actinides mineurs est ensuite traitée par chromatographie liquide haute performance afin d'en séparer tous les constituants [25,37]. La phase stationnaire est constituée d'un support de silice avec des

⁴ Les isotopes du Nd et du Cs sont des indicateurs du taux de combustion (lié au nombre de fissions)

fonctions sulfonâtes et l'éluent est de l'acide 2-hydroxy-methyl butyrique (HMB) qui permet une très bonne séparation des lanthanides et actinides mineurs [38]. En sortie de séparation sont positionnés deux détecteurs (un détecteur UV et un détecteur à scintillation) pour contrôler les temps d'élution et pouvoir ainsi récupérer les fractions de chaque élément purifié. Après récupération les éléments sont mesurés soit en TIMS soit en ICPMS MC. Il est important à ce stade de noter que ces séparations sont en place au LANIE depuis de nombreuses années. Les temps d'analyse, volumes de déchets radioactifs générés, quantité de matière nécessaire sont présentés dans le tableau 2.1.

Eléments	Temps de préparation et purification chimique	Quantité nécessaire pour 1 analyse isotopique	Volumes de déchets
U Pu	3 jours	2 µg 500 ng	100 ml
Am Cm Nd Cs Sr	5 jours	500 ng 50 ng 300 ng 25 ng 10 ng	500 ml
Eu Gd Sm	4 jours	200 ng 200 ng 200 ng	500 ml
Sr	4 jours	10 ng	200 ml

Tableau 2.1. : Evaluation des temps d'analyse, quantité de matière et volume de déchets générés pour les étapes de séparation en place au LANIE.

L'ensemble de ces procédures de purification chimique, réalisées intégralement en boîte à gants du fait du caractère radioactif des échantillons, sont très consommatrices de temps avec une exposition des analystes et génératrices de déchets liquides et solides. Nous verrons par la suite que les développements analytiques réalisés lors de mes recherches avaient pour intérêt de réduire ces différents paramètres.

2.2. Echantillons issus d'expériences d'irradiation en réacteur pour l'acquisition de données nucléaires de base

Les données nucléaires de base telles que les sections efficaces, les rendements de fission et les périodes radioactives sont un composant majeur des formulaires de calculs neutroniques. Plusieurs techniques sont possibles pour acquérir ces données dont des mesures intégrales d'échantillons d'isotopes séparés réalisées dans des réacteurs expérimentaux et sous différents flux de neutrons. L'acquisition de données isotopiques et élémentaires avec la meilleure

précision possible est essentielle pour ce type d'expériences. De nombreux échantillons séparés ont fait l'objet d'étude au LANIE et ont nécessité la mise en œuvre de protocoles analytiques dédiés.

Expériences d'irradiation PROFIL

Les expériences PROFIL-R et PROFIL-M sont deux expériences de physique à caractère fondamental qui visent à obtenir des informations précises sur les données nucléaires de base telles que les sections efficaces de certains isotopes d'intérêt 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 [39]. 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 irradiation [40-41]. Ces deux expériences 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). Le tableau 2.2 donne la liste complète des poudres irradiées lors de ces expériences avec 32 isotopes représentant les PF d'un combustible nucléaire, 1 échantillon de bore (modérateur utilisé en réacteur) et 11 isotopes représentant les actinides.

Produits de fission et modérateur présents dans PROFIL	Actinides présents dans PROFIL
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 2.2. Liste des cibles pour les expériences PROFIL-R et M irradiées dans le réacteur Phénix entre 2003 et 2005 et entre 2006 et 2008 respectivement.

Les poudres ont été introduites dans des capsules composées de deux parties soudées et étanches appelées boîtier pour la partie interne et corps pour la partie externe. Ces capsules ont été placées dans des aiguilles. Dans ces expériences le défi analytique était de taille au départ du projet en raison des faibles quantités de poudre mises en jeu et la très faible quantité d'isotopes formés au cours de l'irradiation. De plus les poudres étant emprisonnées dans le boîtier il a été nécessaire d'envisager une dissolution de la poudre uniquement (sans boîtier).

En effet certains produits d'activation du boîtier sont très irradiants induisant de fortes doses pour des manipulations en boîte à gant. De plus certains éléments présents dans le boîtier tels que le Mo sont aussi des éléments d'intérêt, par conséquent la dissolution totale ou partielle du boîtier fausserait les mesures isotopiques des poudres irradiées.

Devant l'enjeu analytique un groupe de travail a été créé en 2005 afin de réunir toutes les équipes impliquées dans la réussite du projet. Deux installations de Cadarache et Marcoule étaient impliquées dans l'ouverture et la dissolution des cibles en cellule blindée [42], un laboratoire d'analyse de Cadarache pour la mise au point des procédés de dissolution pour des éléments tels que Ag, Pd, Ru, Rh où des procédures spécifiques étaient nécessaires, et le LANIE pour la détermination isotopique et élémentaire des cibles avant et après irradiation. J'ai pris part à ce groupe de travail à sa création et en ai pris la charge entre 2011 et 2015. Depuis 2006 un grand nombre de cibles (environ 35) ont pu être analysées. Néanmoins cela a nécessité de nombreux développements analytiques au laboratoire à la fois pour la mise au point de séparations chimiques [43] ou en spectrométrie de masse. Ce projet m'a permis d'encadrer de nombreux CDD, post docs, stagiaires et un thésard Sébastien Mialle recruté sur ce projet. Les développements analytiques réalisés sur ce type d'échantillons seront détaillés sur la base de plusieurs exemples aux chapitres 3, 4 et 5.

Irradiation dans le but de déterminer des périodes radioactives

Parmi les données nucléaires de base qui présentent un grand intérêt les constantes radioactives occupent une place de choix. La réduction de l'incertitude de ces valeurs caractéristiques des radio-isotopes sont d'une importance majeure pour le domaine du nucléaire [44] ou même des géosciences [45].

Une des méthodes de détermination des périodes radioactives est de qualifier sur un même échantillon à la fois l'activité et la masse du radionucléide d'intérêt. En effet d'après l'équation (1) la connaissance de ces deux paramètres permet la détermination directe de la période.

$$T_{1/2} = \frac{\ln(2) \times N_0 \times m}{A \times M \times f} \quad (1)$$

Où $N_0 = 6,02214179(30) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est le nombre d'Avogadro, M est la masse atomique du radionucléide d'intérêt, m est la masse du radionucléide dans la solution en g, A est l'activité du radionucléide dans l'échantillon exprimé en Bg.g^{-1} et f et le nombre de secondes dans une année.

Une collaboration a été initiée avec le Laboratoire National Henri Bequerel (LNHB), laboratoire de métrologie pour les rayonnements ionisants et qui édite depuis de nombreuses années la table des périodes radioactives qui fournit la période et l'incertitude d'environ 450 radio-isotopes d'intérêt. Au cours de ces collaborations, le LNHB était en charge de la mesure de l'activité des solutions par des méthodes radiométriques et le LANIE en charge de la détermination précise de la masse du radionucléide d'intérêt. L'objectif étant d'obtenir l'incertitude la meilleure possible, la technique de dilution isotopique associée à la spectrométrie de masse multicollecteur a été choisie pour tous les radionucléides étudiés. Parmi les 3 radionucléides dont la période radioactive a été requalifiée (^{93}Zr , ^{129}I , ^{151}Sm) les deux dernières ont fait l'objet d'un projet européen, le projet EURAMET, auquel j'ai pris activement part en tant que responsable au LANIE. Ce projet a impliqué plusieurs laboratoires de métrologie européens dont l'Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), le Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) et le Centro de Investigaciones Energeticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Une des tâches de ce projet était dédiée à la redétermination de 3 périodes radioactives ($^{166\text{m}}\text{Ho}$, ^{129}I , ^{151}Sm) qui étaient mal connus et où les incertitudes étaient relativement élevées. Pour $^{166\text{m}}\text{Ho}$ le LANIE était en charge de la purification chimique de l'Ho vis-à-vis de l'Er en raison de leur interférence à la masse 166. Cela a été réalisé dans le cadre du post doc de Florence Guéguen que j'ai encadrée entre 2012 et 2014 et a fait l'objet d'une publication [46]. En raison du retrait de l'IRMM, en charge de la détermination de la masse d' $^{166\text{m}}\text{Ho}$, la période radioactive n'a pas pu être requalifiée. Seules des comparaisons inter laboratoires sur l'activité en $^{166\text{m}}\text{Ho}$ sur la solution purifiée par le LANIE ont été publiées [47].

Les développements analytiques réalisés notamment pour les mesures isotopiques du Zr et de l'I par ICPMS MC ont fait l'objet de deux publications [48-49]. Le tableau 2.3 présente en gras les nouvelles valeurs des constantes radioactives déterminées sur la base des travaux réalisés en collaboration et comparées aux anciennes valeurs existantes dans la littérature.

^{93}Zr		
Références	Période	Méthodes
[50]	$1,5\text{-}8,5 \times 10^6$ ans	Rendement de fission et activité
[51]	$9,3 \pm 0,5 \times 10^5$ ans	Activité et mesure de masse
[52]	$9,5 \pm 0,5 \times 10^5$ ans	Activité et mesure de masse
[53]	$1,53 \pm 0,1 \times 10^6$ ans	Pas d'information
[54]	$1,64 \pm 0,06 \times 10^6$ ans	Activité et mesure de masse

¹⁵¹ Sm		
Références	Période	Méthodes
[55]	87 ± 9 ans	Activité par décroissance directe
[56]	93 ± 8,6 ans	Scintillation liquide
[57]	96,6 ± 2,4 ans	Activité et mesure en masse
[58]	94,6 ± 0,6 ans	Activité et mesure en masse
¹²⁹ I		
Références	Période	Méthodes
[59]	17,2 ± 0,9 x 10 ⁶ ans	Activité et mesure de masse
[60]	16,1 ± 0,7 x 10 ⁶ ans	Valeur estimée littérature*
[61]	16,14 ± 0,12 x 10⁶ ans	Activité et mesure en masse

Tableau 2.3. Constantes radioactives du ⁹³Zr, ¹⁵¹Sm et ¹²⁹I déterminées sur la base des travaux réalisés en collaboration et anciennes valeurs existantes dans la littérature.
*sur la base des travaux de [59,62,63].

En ce qui concerne le ⁹³Zr, ce radionucléide produit dans les réacteurs par fission nucléaire, est un contributeur significatif pour le stockage à long terme des déchets radioactifs. Les données existantes sur sa période ne provenait jusqu'alors que d'un seul laboratoire (Argonne National Laboratory) et il n'y avait aucune information sur la valeur proposée dans la base des données nucléaires [53]. Ce travail a permis de proposer une nouvelle valeur à une incertitude de 3,65% qui est en accord à l'incertitude près à la valeur proposée.

Le ¹⁵¹Sm qui possède une période plus courte que celle du ⁹³Zr est aussi produit par fission nucléaire dans les réacteurs et est un radioisotope d'intérêt dans les études sur la nucléosynthèse. Les données obtenues dans cette étude sont en accord avec les quatre valeurs obtenues dans la littérature incluant un papier récent [57] et ont permis de proposer une nouvelle valeur de la période du ¹⁵¹Sm avec une amélioration significative de l'incertitude (0,6%) comparativement aux précédentes valeurs publiées (2,4%) [58].

Enfin l'¹²⁹I, en raison de sa forte mobilité dans l'environnement est d'une grande importance pour le traitement à long terme des déchets radioactifs [64]. Il est aussi un traceur pour l'étude des processus géologiques, environnementaux et biologiques [65-67]. De plus en tant qu'isotope cosmogénique, l'¹²⁹I est un outil de datation [68]. Jusqu'à présent dans la littérature la valeur recommandée proposée par Chechev et Sergeev en 2004 [60] était la moyenne de quatre valeurs avec une dispersion significative (de 15,6 ± 0.6x10⁶ ans à 19,7 ± 1,4 x10⁶ ans). Le travail de requalification réalisé dans le cadre du projet Euramet a permis de proposer une valeur de 16,14 ± 0,12 x 10⁶ ans en accord avec la valeur recommandée et avec une réduction significative de l'incertitude [61].

Autres irradiations

Des collaborations ont aussi été menées avec la direction des Sciences de la Matière du CEA dans le cadre de l'acquisition de données nucléaires. Des irradiations ont été menées dans le réacteur expérimental de l'Institut Laue-Langevin (LIL) sur des échantillons enrichis et dans des flux de neutron bien définis et d'intérêts. Dans le cadre du développement de nouvelles générations de réacteurs une attention forte est portée sur la réduction des déchets nucléaires et la préservation des ressources naturelles. L'intérêt du cycle du combustible basé sur la filière Th est à l'étude [69]. L'avantage du cycle du Th par rapport au cycle de l'uranium-plutonium est la plus forte abondance sur terre du ^{232}Th , la faible formation des actinides mineurs (Am, Cm notamment) qui sont problématiques en termes de déchets nucléaires et le rendement en neutrons supérieur par neutrons absorbés en spectre thermique.

Néanmoins les données des sections efficaces des radionucléides de la chaîne du ^{232}Th contrairement à celle de l'U et du Pu sont beaucoup moins référencées et qualifiées. Afin d'enrichir la base de données une irradiation de ^{232}Th a été réalisée dans un spectre à neutrons thermiques dans le réacteur LIL. Après dissolution de la poudre les mesures isotopiques de l'U ont été réalisées par TIMS et ICPMS MC et le rapport U/Th a été déterminé par ICPMS MC sur la base d'une méthodologie rigoureuse développée spécifiquement pour cette application [70]. Ces données ont permis d'incrémenter la base de données des radionucléides d'intérêts de la filière Th et de réduire les incertitudes de calculs des codes neutroniques pour les réacteurs à base de Th [70].

En ce qui concerne la réduction des déchets radioactifs un autre axe de développement concerne la faisabilité de la transmutation des radionucléides à vie longue dans des réacteurs à neutrons rapides [71]. Pour cela une meilleure connaissance des données nucléaires des actinides mineurs Am et Cm dans des spectres rapides est cruciale. Les expériences PROFIL ont fortement contribuées à étendre la base de données mais d'autres projets ont émergés dont le projet mini-INCA (INCineration of Actinides) [72]. Dans ce cadre et en collaboration avec le Laboratoire National Lawrence Berkeley, un échantillon de ^{248}Cm a été irradié dans le réacteur LIL sous flux de neutrons rapides. L'objectif majeur était la détermination de la section efficace de capture du ^{248}Cm et de sa chaîne d'évolution présentée à la figure 2.2 sur la base de la détermination des compositions isotopiques et concentrations des éléments formés.

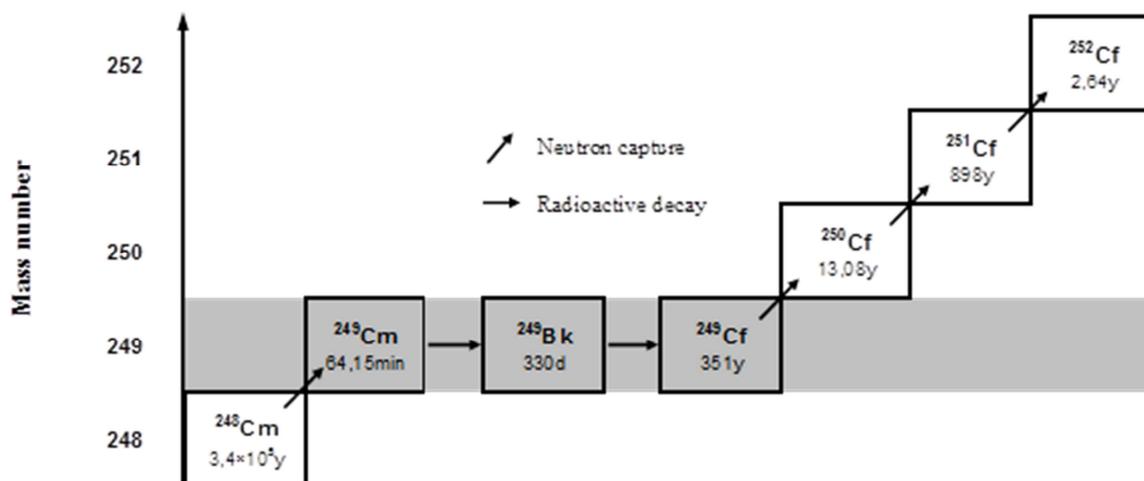


Figure 2.2. Chaîne d'évolution simplifiée du ^{248}Cm après irradiation et après 1 an de refroidissement. Le ^{249}Cm a totalement décré.

Ce travail a fait l'objet de deux publications [73-74] au cours du post doc d'Alkiviadis Gourgiotis que j'ai encadré entre 2008 et 2010. Les développements ont été réalisés en ICPMS Q en raison des très faibles quantités de produits formés et une séparation chimique du Bk et du Cf interférents à la masse 249 a été mise en place par couplage avec l'ICPMS Q. Tous ces développements ont été réalisés pour des mesures isotopiques sur de faibles quantités de matière et en techniques couplées qui seront détaillées dans les chapitres 4 et 5.

2.3. Echantillons d'U et de Pu dans le cadre du respect des traités internationaux de non-prolifération

En 2014 le LANIE a intégré le réseau de laboratoire de l'AIEA (NWAL, Network of Analytical Laboratory) en charge du contrôle des activités des installations nucléaires dans le cadre du programme des garanties nucléaires. Au sein de ce réseau le LANIE est en charge de la réalisation d'analyses isotopiques et élémentaires, par dilution isotopique, de différents types d'échantillons nucléaires d'U et de Pu prélevés dans des installations nucléaires mondiales [75]. Les incertitudes recherchées doivent répondre aux critères des inspecteurs de l'AIEA qui ont définis les niveaux d'incertitudes à atteindre [76]. L'obtention de l'accréditation a fait l'objet de la mise en place dans le laboratoire de boites à gants dédiées à ce type d'échantillons et d'une évaluation progressive des incertitudes pour les mesures isotopiques de l'U et du Pu par TIMS et ICPMS MC par une approche de type GUM [77]. De nombreux circuits d'inter comparaison coordonnés par l'agence sont réalisés tous les deux ans

afin de s'assurer de la qualité et la conformité des résultats rendus. Je participe de façon active à ces circuits et aux réunions de restitution organisées par l'AIEA à Vienne. Les échantillons envoyés pour ces circuits permettent de réaliser de nombreuses comparaisons inter techniques dans le laboratoire et de tester les performances de nouveaux types de détecteurs par exemple, sujet qui sera traité au chapitre 4.

Ce chapitre a permis de passer en revue les échantillons d'étude dont les caractéristiques principales sont leur caractère **radioactif** qui nécessitent des installations dédiées pour les caractériser. Des **développements analytiques** sont nécessaires afin de répondre aux besoins analytiques des acteurs du nucléaire et les procédures analytiques développées ont pour objectif principal de **réduire au maximum les volumes de déchets, les quantités manipulées et les temps d'analyse tout en conservant de très bonnes performances analytiques.**

Chapitre 3: Développements analytiques en cellule de collision-réaction pour des mesures isotopiques

L'introduction des **cellules de collision-réaction** en ICPMS a permis la **résolution directe d'interférences** spectrales au sein même de l'instrument. De nouvelles méthodologies analytiques ont vu le jour et dans le domaine du nucléaire de telles technologies permettent de s'affranchir d'une ou de plusieurs étapes de séparation et donc de **réduire les temps de manipulation des échantillons radioactifs et donc l'exposition des analystes, les volumes de déchets et le temps d'analyse.**

Les cellules de collision-réaction ont été développées dans les années 70 pour des applications en spectrométrie de masse inorganique. Leur introduction à la fin des années 90 sur des spectromètres de masse à source plasma dédiés à l'analyse inorganique [78] ont permis la résolution in situ d'interférences isobariques par l'utilisation de gaz ou de mélanges de gaz appropriés. Les cellules sont constituées de multipôles implantés en amont de l'analyseur en masse et les gaz injectés peuvent être des gaz de collision (Ar, He, Xe..) ou de réaction (O₂, N₂O, CO₂..). Ils sont sélectionnés sur des critères thermodynamiques et cinétiques afin que l'analyte d'intérêt et ses interférents réagissent de manière antagoniste [79].

Si aujourd'hui tous les ICPMS Q sont équipés de cellule de collision réaction, jusqu'en 2017 un seul ICPMS MC commercialisé a été équipé d'une cellule de collision-réaction, l'Isoprobe, développé à la fin des années 90 par la société GV Instrument [5]. La caractéristique première de cet instrument, qui se différencie des ICPMS MC à double focalisation, est son interface constituée d'une cellule de transfert hexapolaire. Cette cellule de transfert est placée dans un tube afin de maintenir la pression sur toute la longueur de l'hexapole. Ce tube est orienté avec un angle par rapport aux cônes de transfert de l'instrument afin de minimiser l'entrée des ions neutres et des photons dans l'analyseur. Le rôle premier de cette cellule est avant tout de réduire la dispersion énergétique des ions entrant dans l'analyseur avec une réduction qui va de plus d'une dizaine d'électrons volts à environ 1 à 2 électrons volts. Cette réduction est réalisée grâce à l'introduction d'un gaz de collision au centre du tube hexapolaire. L'énergie de transfert produite par les collisions des ions avec le gaz présent dans la cellule vont servir à thermaliser les ions et à réduire leur énergie cinétique. Pour les éléments lourds de masse atomique supérieure à 40 l'Argon est utilisé comme gaz de collision et en dessous de ces

masses c'est l'He qui est utilisé, l'Ar entravant la transmission des ions légers. Le grand avantage de cet instrument est que l'on peut introduire seul, ou en mélange avec le gaz de collision, un gaz de réaction afin de se départir d'interférences spectrales. Les premières applications étaient surtout destinées à la résolution des interférences polyatomiques créées par l'Ar pour la mesure des isotopes du Ca, K, Se, As, Fe ou Cr pour des applications en géosciences [80, 81].

De nombreuses applications ont été développées sur l'Isoprobe du laboratoire afin de réduire significativement les étapes de séparations chimiques à réaliser en boîte à gant et les volumes de déchets produits tout en conservant des incertitudes de mesure comparables à celles obtenues par les approches conventionnelles. Plusieurs post docs et stagiaires que j'ai encadré ont travaillé sur cette thématique pour des applications sur des échantillons de combustibles ou de cibles des expériences PROFIL en utilisant différents gaz de réaction (O₂, N₂O, CO₂). Les exemples seront développés dans ce chapitre. Le tableau 3.1 présente, pour tous les éléments étudiés et les interférences à résoudre, les pouvoirs de résolution requis. Ce tableau démontre que le pouvoir de résolution de l'Isoprobe (au maximum 2000) n'est pas suffisant pour de telles résolutions d'interférences.

Interférences	Pouvoir de résolution approximatif requis
⁹⁰ Sr ⁺ / ⁹⁰ Zr ⁺	30 000
⁹⁴ Mo ⁺ / ⁹⁴ Zr ⁺	76 500
¹³⁷ Cs ⁺ / ¹³⁷ Ba ⁺	110 000
¹⁵⁴ Eu/ ¹⁵⁴ Gd	80 000
¹⁵² Eu/ ¹⁵² Sm	80 000
²³⁸ U ⁺ / ²³⁸ Pu ⁺	193 000

Tableau 3.1. : Interférences spectrales et ordres de grandeur du pouvoir de résolution requis pour les résoudre

3.1. Séparation en utilisant l'O₂ comme gaz de réaction

La première application réalisée pour des séparations directes en cellule de collision-réaction dans des combustibles irradiés concerne la mesure isotopique du Sr et la concentration en ⁹⁰Sr. Dans un combustible irradié trois isotopes du Sr sont présents : ⁹⁰Sr, ⁸⁸Sr, ⁸⁶Sr. Le ⁸⁸Sr et le ⁸⁶Sr sont deux isotopes stables tandis que le ⁹⁰Sr est un radionucléide majeur du combustible en raison de sa demi-vie de 28,8 ans. Le ⁹⁰Sr décroît en ⁹⁰Y qui est un émetteur beta avec une ½ vie de 64 h qui se désintègre en ⁹⁰Zr qui lui est stable. La mesure de la teneur en ⁹⁰Sr est majeure dans les problématiques de gestion des déchets nucléaires. De plus c'est l'un des principaux radionucléides issus des retombées des essais nucléaires militaires

atmosphériques ou des retombées d'accidents nucléaires et sa mesure dans des échantillons environnementaux est d'un grand intérêt [82].

Dans les combustibles nucléaires la teneur en ^{90}Sr et en particulier le rapport $^{90}\text{Sr}/^{238}\text{U}$ doit être connu avec la meilleure précision et justesse possible (<0,5%). Dans le combustible la mesure directe du ^{90}Sr n'est pas possible en raison de l'interférence avec le ^{90}Zr et dans une moindre mesure avec le ^{90}Y . Dans un premier temps la mesure du rapport $^{90}\text{Sr}/^{238}\text{U}$ a été réalisée après séparation chimique en TIMS et ICPMS MC. Afin d'atteindre la meilleure précision possible la technique de la dilution isotopique a été mise en place avec l'utilisation d'un traceur enrichi en ^{84}Sr absent dans le combustible irradié. Ces développements ont fait l'objet du stage de Florent Manuguerra que j'ai encadré en 2004. A la suite de ces développements, l'ajout d' O_2 dans la cellule de collision-réaction de l'ICPMS MC a été testé afin d'évaluer le potentiel pour la mesure directe du ^{90}Sr après séparation in situ dans la cellule. L' O_2 a été sélectionné sur la base des données thermodynamiques et cinétiques et d'études préliminaires existantes dans la littérature [83, 84] et les réactions suivantes sont à prendre en compte :



Les enthalpies de réaction (ΔH_r) ont été calculées sur la base des données thermodynamiques [85]. La réaction (1) est endothermique et ne se produit donc pas tandis que les réactions (2) et (3) sont exothermiques et peuvent se produire. Les données cinétiques doivent aussi être considérées [78] pour être sûr qu'une réaction exothermique puisse se produire dans la cellule de collision (en raison du faible temps de contact entre les molécules de gaz et les ions). Les données de la littérature [86, 87] montrent que la réaction entre le Zr ionisé et l'oxygène et l'Yttrium ionisé et l'oxygène sont effectives avec des rendements de 82% et 67% respectivement.

Après sélection du gaz d'après les données de la littérature il est majeur de tester expérimentalement les réactions dans la mesure où les prévisions thermodynamiques ne sont pas toujours vérifiées car la présence de possibles états excités des ions rend parfois possible des réactions endothermiques. Après ajout d' O_2 dans la cellule de collision-réaction de l'Isoprobe les profils de réactions ont pu être établis et sont présentés à la figure 3.1.

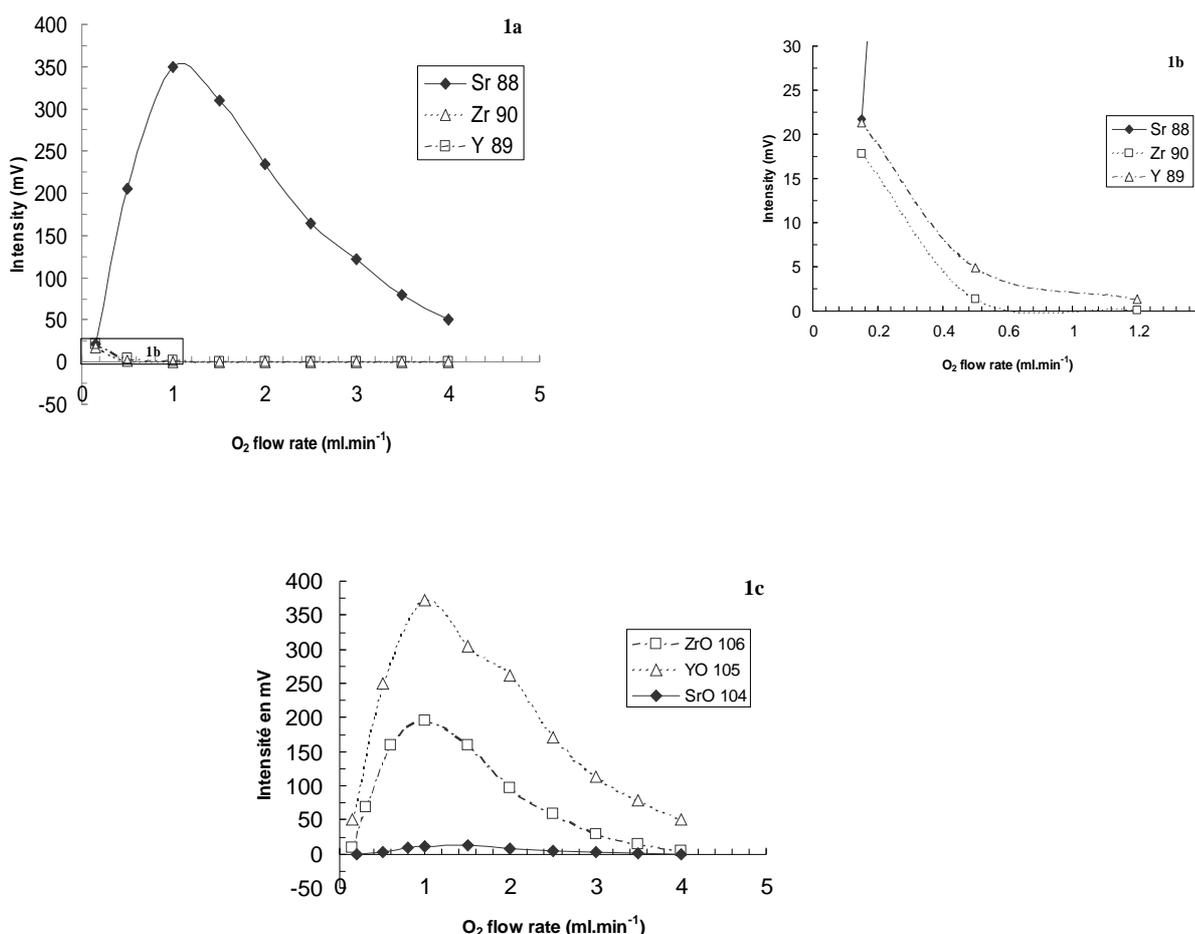


Figure 3.1. a, b, c : Effet du flux d'O₂ dans la cellule sur les signaux de ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y et ⁹⁰Sr et aux masses m/z=104 (⁸⁸SrO), 105(⁸⁹YO) et 106 (⁹⁰ZrO). Les concentrations en Sr, Zr et Y étaient d'environ 200 ng.g⁻¹. Tiré d'Isnard et al. (2006) [88].

La figure 3.1 montre qu'à un flux d'O₂ dans la cellule inférieur à 1 ml.min⁻¹, les signaux du ⁸⁹Y⁺ et ⁹⁰Zr⁺ diminuent rapidement alors que le signal de ⁸⁸Sr⁺ augmente pour atteindre un maximum à 1 ml.min⁻¹. Par contre les signaux aux masses 105 et 106 correspondant à la formation des espèces d'YO⁺ et ZrO⁺ sont maximums à un flux de 1 ml.min⁻¹ alors que les signaux aux masses ⁹⁰Zr et ⁸⁹Y sont négligeables (équivalents au bruit de fond). Ces données expérimentales démontrent la faisabilité de la séparation ⁹⁰Sr-⁹⁰Zr en cellule de collision-réaction. Cette séparation a été testée sur la fraction des produits de fission d'un combustible irradié. La figure 3.2 montrent les spectres de masse obtenus sur la fraction produits de fission d'un combustible irradié entre la masse 86 et 96 avec de l'Ar (gaz de collision) dans la cellule et de l'O₂.

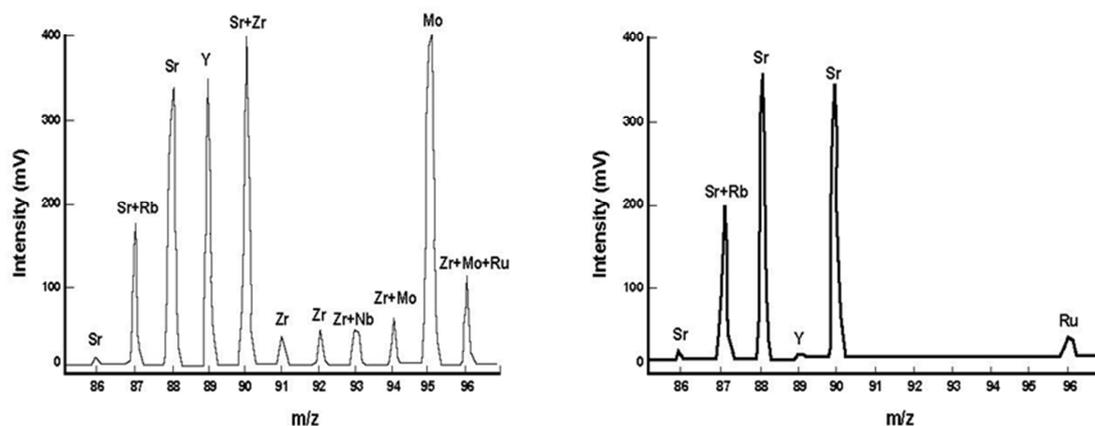


Figure 3.2 : Spectre de masse entre $m/z= 86$ et 96 observé en ICPMS MC sur une solution de produits de fission d'un combustible irradié en utilisant à gauche de l'Ar à un flux de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et à droite de l'O₂ à un flux de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

Avec de l'Ar et donc sans gaz de réaction on note la présence de Sr, Rb, Zr et Y alors qu'avec l'ajout d'O₂ on observe bien la réaction totale du Zr avec l'O₂ et quasi-totale de l'Y. La mesure du ⁹⁰Sr après résolution de l'interférence majeure avec le ⁹⁰Zr est donc possible sans séparation chimique préalable. Il est à noter que le signal en ⁹⁰Y étant négligeable (1⁹⁰Y ne représente que 0,02% de l'intensité totale à la masse 90) même si la réaction de l'Y avec l'O₂ n'est pas totale l'interférence est levée à la masse 90. Afin de valider cette approche, des mesures du rapport ⁹⁰Sr/²³⁸U ont été réalisées dans deux types de combustibles irradiés (MOx et UOx) et les résultats ont été comparés à l'approche classique réalisée dans le laboratoire (c'est-à-dire après séparation chimique) [88]. La comparaison entre les rapports ⁹⁰Sr/²³⁸U déterminés après séparation chromatographique et par séparation directe in situ avec ajout d'O₂ dans la cellule de collision-réaction de l'Isoprobe sont en parfait accord avec une différence relative meilleure que 0,2%. Aucun biais analytique n'a été mis en évidence.

Il est à noter néanmoins qu'il est important lors de l'utilisation de gaz de réaction dans la cellule de s'assurer que des éléments plus bas en masse ne réagissent pas avec le gaz utilisé pour créer une interférence sur la masse d'intérêt. Dans cette étude il a par exemple été nécessaire de corriger de la contribution du ⁶⁸ZnO à la masse 84 (isotope principal du traceur utilisé pour la dilution isotopique). C'est pour cette raison que les cibles irradiées des expériences PROFIL sont particulièrement adaptées pour des applications en cellule car les éléments présents sont limités aux éléments proches en masse de l'isotope étudié et les risques de réactions d'éléments plus faibles de 16 ou 32 unités de masse sont quasi nuls.

Une autre application de l'O₂ en cellule de collision a donc été réalisée pour la séparation Eu-Gd-Sm dans le cas de la caractérisation isotopique de la cible ¹⁵³Eu des expériences PROFIL. Le comportement du Gd et Sm avec l'oxygène (réaction) étant antagoniste à celui de l'Eu (pas de réaction), l'isotopie de l'Eu peut être mesurée après séparation directe du Gd et du Sm et résolution des interférences ¹⁵²Sm/¹⁵²Eu, ¹⁵²Gd/¹⁵²Eu, ¹⁵⁴Gd/¹⁵⁴Eu et ¹⁵⁵Gd/¹⁵⁵Eu, ¹⁵²Sm/¹⁵²Eu et ¹⁵⁴Gd/¹⁵⁴Eu. Une publication sur la faisabilité de cette approche a été publiée [89] et à l'arrivée de la cible ¹⁵³Eu irradiée dans le laboratoire des mesures ont été réalisées.

3.2. Séparation en utilisant l'N₂O comme gaz de réaction

Après les résultats très prometteurs obtenus avec de l'oxygène dans la cellule plusieurs gaz ont été testés pour évaluer la faisabilité de nouvelles séparations. Plusieurs stages ont été réalisés sur ces thématiques et notamment les stages de Anne Laure Faure en 2005 et de Christèle Stien en 2009 que j'ai encadrés. Pour chaque nouveau gaz introduit dans la cellule (N₂O, NO, CO₂, NH₂...) les profils de réactions de chacun des éléments d'intérêts du combustible ou de cibles de transmutation ont été réalisés. Il a ainsi été mis en évidence que le peroxyde d'hydrogène (N₂O) pouvait être utilisé pour la séparation Mo-Zr dans la cible ⁹⁵Mo irradiée et la séparation Cs-Ba dans la fraction produit de fissions de combustibles irradiés. Les développements de ces séparations et des mesures par ICPMS MC ont été réalisés dans le cadre du stage de Julien Moureau en 2007 et du post doc de Mathieu Granet que j'ai encadré entre 2007 et 2009. Ces développements ont fait l'objet de deux publications [90, 91].

La première étude avec du N₂O dans la cellule a concerné la mise au point de la séparation Mo-Zr pour des applications dans les cibles Mo des expériences PROFIL. Le ⁹⁵Mo est un des isotopes étudiés pour lequel les schémas d'évolution prévoit la production des isotopes ⁹³Mo, ⁹⁴Mo, ⁹⁵Mo, ⁹⁶Mo, ⁹⁷Mo et ¹⁰⁰Mo mais aussi des isotopes ⁹²Mo et ⁹²Zr. L'interférence significative entre le ⁹²Mo et le ⁹²Zr ne permet pas une détermination directe des rapports isotopiques du Mo. Les données thermodynamiques trouvées dans la littérature pour le Mo et le Zr en présence de N₂O sont reportées dans le tableau 1 et montrent que les 2 réactions sont exothermiques et donc possibles en cellule. Or les données cinétiques démontrent un caractère antagoniste entre les deux éléments puisque l'efficacité de réaction (k/k_c) est maximale pour le Zr alors qu'elle est presque nulle pour le Mo ce qui peut laisser prévoir une séparation possible en cellule.

	$M^+ + N_2O \xrightarrow{k} MO^+ + N_2$			$MO^+ + N_2O \rightarrow MO_2^+ + N_2$
	$\Delta_r H$	k	k/k_c	$\Delta_r H$
Zr ⁺	- 580.9	$7.7 \cdot 10^{-10}$	0.99	- 205.0
Mo ⁺	- 320.6	$3.4 \cdot 10^{-13}$	0.00044	- 369.8

Table 1: Enthalpies DrH (en kJ.mol⁻¹), les constantes cinétiques k (en cm³ molecules-1 s⁻¹) et efficacités (k/k_c) pour les réactions de transfert avec l'atome d'O des ions zirconium et molybdène avec le N₂O. Les enthalpies de réaction ont été calculées en utilisant les enthalpies de formation [92] et les valeurs d'affinités de l'oxygène [93-95]. Les efficacités de réactions et valeurs k ont été tirés de Lavrov et al. 2004 [96]. L'efficacité de réaction est égale au rapport k/k_c où k_c est le coefficient du taux de collision maximum [97].

Les données expérimentales réalisées en ajoutant du N₂O dans la cellule de collision-réaction montrent en effet une réaction du Zr en N₂O alors que le Mo ne réagit pas. La mesure isotopique du Mo sur une solution représentative d'une cible ⁹⁵Mo irradiée a donc été réalisée en cellule de collision-réaction et les rapports isotopiques ⁹²Mo/⁹⁴Mo et ⁹²Mo/⁹⁴Mo ont été mesuré sur la cible ⁹⁵Mo avec et sans Zr en utilisant de l'Ar et du N₂O respectivement.

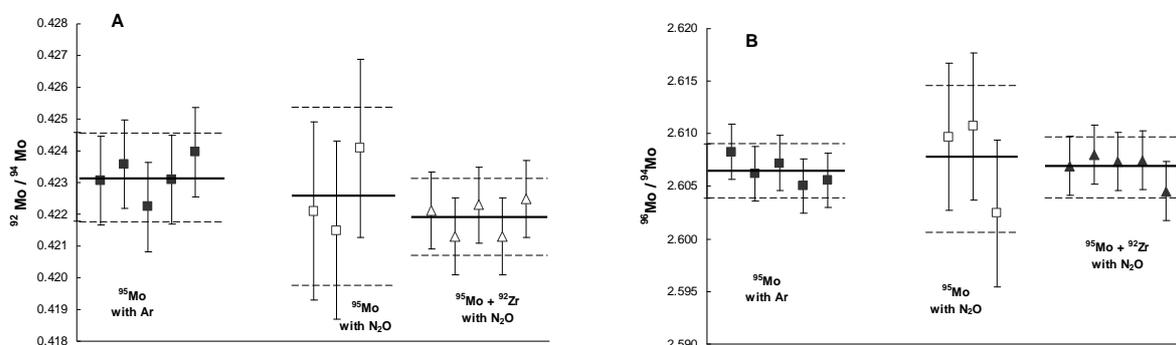


Figure 3.3. : Rapports isotopiques ⁹²Mo/⁹⁴Mo et ⁹²Mo/⁹⁴Mo obtenus par ICPMS MC sur une solution de ⁹⁵Mo enrichi à une concentration de 700 ppb sans Zr (carrés noirs avec de l'Ar dans la cellule et triangles noirs avec du N₂O dans la cellule) et avec ajout d'une solution de ⁹²Zr à une concentration de 10 ppb (triangle blanc). Les barres d'erreur représentent la reproductibilité évaluée par l'écart type exprimé à k=2 [90]

Les résultats présentés à la figure 3.3 montrent une très bonne cohérence entre les données obtenues avec et sans N₂O dans la cellule et en présence de Zr. Ces travaux ont démontré la

faisabilité de la séparation directe Mo-Zr et la mesure isotopique du Mo en cellule de collision-réaction en s'affranchissant d'une étape de séparation chimique.

Le deuxième exemple étudié concerne l'application de la mesure isotopique du Cs dans une solution de combustible irradié. Dans le combustible les isotopes ^{134}Cs , ^{135}Cs et ^{137}Cs sont interférés par ceux du Ba. Le comportement du Cs et du Ba est antagoniste dans la cellule de collision-réaction : le Ba réagit totalement avec ce gaz pour former principalement BaO^+ et BaOH^+ tandis que le Cs ne réagit pas. Les spectres obtenus avec de l'Ar et du N_2O sont présentés à la figure 3.4.

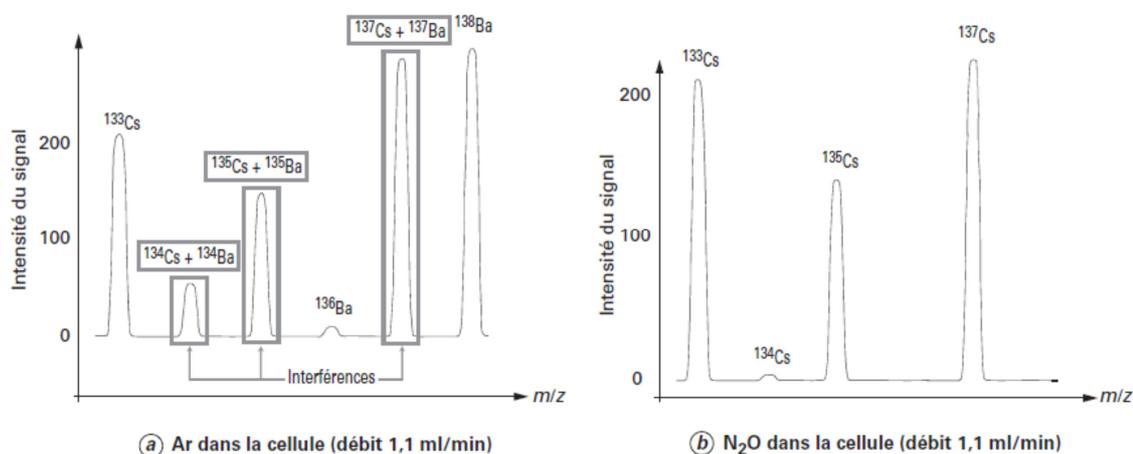


Figure 3.4. : Spectre de masse d'une solution de combustible nucléaire illustrant la séparation Cs-Ba en cellule de collision-réaction d'un ICPMS MC [91]

Sur la figure 3.4 de gauche on observe la présence aux masses 134, 135 et 137 des isotopes du Cs et du Ba. A la figure de droite à un débit de gaz de N_2O de $1,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ les signaux représentés aux masses ^{136}Ba et ^{138}Ba , libres d'interférences, sont égaux aux bruit de fond instrumental. Les interférences aux masses 134, 135 et 137 présentes dans les combustibles ont donc été levées et la mesure isotopique du Cs est donc possible. Les rapports isotopiques $^{133}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$ et $^{137}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$ ont donc été déterminés par cette approche dans une fraction produits de fission et actinides mineurs d'un combustible de type Uox et comparés à ceux obtenus par TIMS et ICPMS MC après séparation chimique en chromatographie liquide. L'écart entre les valeurs des rapports isotopiques obtenus par les deux approches est de l'ordre de 0,2% avec des reproductibilités de l'ordre de 0,5% [91]. Les résultats obtenus par mesure directe après séparation in-situ en cellule de collision sont donc comparables à ceux obtenus par une approche classique à des niveaux d'incertitude comparables.

3.3. Séparation en utilisant le CO₂ comme gaz de réaction

Les deux éléments les plus étudiés dans l'industrie nucléaire pour leurs rapports isotopiques et leurs teneurs sont l'U et le Pu. La détermination de la teneur est majeure notamment pour les bilans matières des usines de retraitement ou des installations nucléaires dédiées à la fabrication des combustibles. Les développements de nouvelles méthodes d'analyse rapides, fiables tout en conservant les niveaux d'incertitude requis sont nécessaires et à l'étude dans le cadre notamment de la conception des usines de retraitement du futur. Or l'uranium et le plutonium présentent des interférences isobariques à la masse $m/z=238$ notamment. L'utilisation de la cellule de collision-réaction pour la résolution de l'interférence U-Pu pour la mesure isotopique de l'U et du Pu a été donc étudiée dans le cadre à la fois du post doc de Mathieu Granet puis de celui d'Alkiviadis Gourgiotis. Les compositions isotopiques précises de l'uranium et du plutonium ont pu être mesurées directement par ICPMS MC, sans séparation chimique préalable, par l'utilisation de CO₂ dans la cellule de collision-réaction de l'Isoprobe. L'interférence $^{238}\text{Pu}^+ / ^{238}\text{U}^+$ a pu être résolue in-situ à différents débits de CO₂ du fait de la réactivité différentielle de l'uranium et du plutonium vis-à-vis de ce gaz (figure 3.5.).

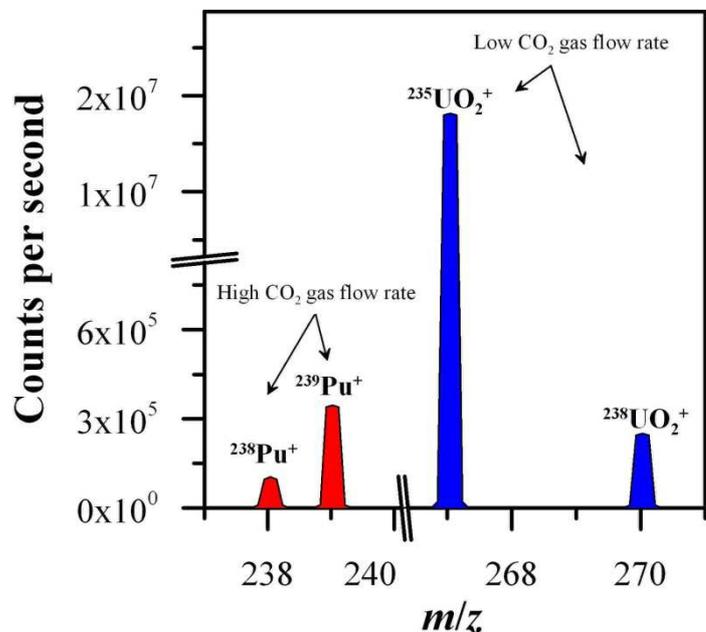


Figure 3.5. : Illustration de la réactivité différentielle de l'uranium et du plutonium vis-à-vis du CO₂ sur l'ICPMS MC (Isoprobe). L'isotopie de l'uranium est mesurée à faibles débits de CO₂, celle du plutonium à plus haut débit [98].

L'uranium étant très réactif vis-à-vis du CO₂ (formation d'oxydes et de doubles oxydes), sa composition isotopique a pu être mesurée à faible débits de CO₂ sous forme UO₂⁺. A ce débit, le plutonium, moins réactif, ne forme pas de doubles oxydes en quantité suffisante pour interférer de manière significative avec l'uranium. L'isotopie du plutonium est quant à elle mesurée à haut débit de CO₂ sous forme Pu⁺ après réaction totale de l'uranium (à ce débit l'uranium est intégralement sous forme d'oxydes ou de double oxydes). Les compositions isotopiques de l'uranium et du plutonium ont été déterminées par cette approche sur un échantillon d'²³⁵U enrichi des expériences PROFIL et comparées à des mesures réalisées par TIMS après purification chimique U/Pu par chromatographie sur résine anionique en colonne ouverte [98]. Les valeurs mesurées et les reproductibilités obtenues sur les rapports isotopiques d'intérêt étant comparables dans les deux cas, cette approche de mesure directe, validée par comparaison inter technique a pu être aussi appliquée à des échantillons de type MOx.

Ces approches de **séparation chimique en cellule de collision-réaction** permettent de **réduire significativement les étapes de purifications chimiques** à réaliser en boîte à gant (temps de manipulation des échantillons radioactifs/exposition des analystes) et les volumes de déchets produits, tout en **conservant des incertitudes** de mesures comparables à celles obtenues par les approches conventionnelles (après séparation chimique en chromatographie liquide).

Chapitre 4 : Détection et mesures de faibles signaux

Les techniques de spectrométrie de masse multicollecteur permettent d'atteindre les **meilleures performances** en terme de précision et de justesse sur les rapports isotopiques. Néanmoins pour certains radionucléides présents en très faibles quantités les techniques TIMS ou ICPMS MC nécessitent des **développements spécifiques** pour répondre aux objectifs fixés et d'exploiter les potentialités des **détecteurs dédiés à la mesure de faibles signaux**. Ces détecteurs requièrent des **réglages précis** et il est majeur de déterminer leurs limites en terme de **détection** et de **reproductibilité**.

Plusieurs projets de recherche du LANIE ont ainsi nécessité des développements spécifiques et l'utilisation de détecteurs dédiés afin de mesurer des rapports isotopiques de plusieurs éléments à des quantités de l'ordre du ng ou inférieures.

Le premier de ces projets concerne les expériences PROFIL présentées dans le chapitre 2 de ce document. En effet en raison des faibles quantités de produits formés lors de l'irradiation et les objectifs fixés en terme d'incertitude par les neutroniciens (quelques pour mille) il a été nécessaire de développer des méthodes spécifiques. Ce projet a financé la thèse de Sébastien Mialle dont le sujet était « développements analytiques en spectrométrie de masse à thermo-ionisation pour l'analyse isotopique de faibles quantité ».

Cette thèse s'inscrivait aussi dans un second projet du laboratoire, aujourd'hui axe de recherche majeur du LANIE, qui concerne le développement de microsystèmes séparatifs pour des applications nucléaires. Les systèmes d'analyse intégrés appelés aussi laboratoire sur puce sont développés depuis quelques années à l'initiative des acteurs du domaine des sciences du vivant. Ces microsystèmes analytiques de faibles dimensions (quelques cm) peuvent intégrer, dans des micro-canaux de quelques dizaines de μm , les différentes étapes de préparation, séparation et détection d'espèces chimiques. Des microsystèmes développés au laboratoire ont été directement couplés à un spectromètre de laboratoire de façon à conserver les performances analytiques tout en travaillant sur des micro-quantités d'échantillons. La mise en place de ces couplages nécessitent de disposer de moyens de détection qui puissent répondre à cette exigence de réduction des quantités.

Le troisième projet concerne les analyses des échantillons reçus par l'AIEA dans le cadre des programmes de non-prolifération. En effet il est majeur dans ce type d'échantillon de contraindre avec la meilleure incertitude possible les rapports isotopiques des isotopes

mineurs de l'uranium (^{234}U , ^{236}U notamment) et du plutonium (^{238}Pu , ^{242}Pu , ^{244}Pu notamment) dont les abondances sont souvent largement inférieures au %. La détermination précise des compositions isotopiques de ces isotopes mineurs permettent de contraindre la source d'un matériau nucléaire [75].

Pour répondre à l'ensemble de ces besoins les axes de développements concernent à la fois des méthodes d'analyse qui seront adaptées spécifiquement pour des faibles quantités de matière ou l'exploration des potentialités des détecteurs développés par les constructeurs pour la mesure de faibles signaux (multiplicateurs d'électrons, amplificateurs de résistance 10^{12} et 10^{13} ohm implantées sur les cages de Faraday).

4.1. Développements spécifiques des méthodes d'analyse pour la mesure de faibles signaux

Dans le cas des expériences PROFIL des développements ont été réalisés au cours de la thèse de Sébastien Mialle [99] par spectrométrie de masse à thermo-ionisation. Comme discuté dans le chapitre 1 la consommation totale est une méthode très utilisée en TIMS dans le nucléaire puisqu'elle corrige quasi totalement du fractionnement isotopique mais elle est aussi particulièrement intéressante dans le cas de la mesure de faibles quantités de matière [100]. Cette méthode est très utilisée au LANIE sur de nombreux éléments (U, Pu, Nd..) mais pour des quantités déposées de l'ordre de la centaine de nanogrammes. Ces travaux de thèse ont permis de développer et d'adapter cette méthode pour des quantités de matière de l'ordre du ng tout en répondant aux exigences des neutroniciens en termes d'incertitudes à atteindre.

Une analyse en consommation totale peut se diviser en trois phases successives : une phase de réglage (A), une phase d'acquisition (B) et une phase d'arrêt d'analyse (C) [24].

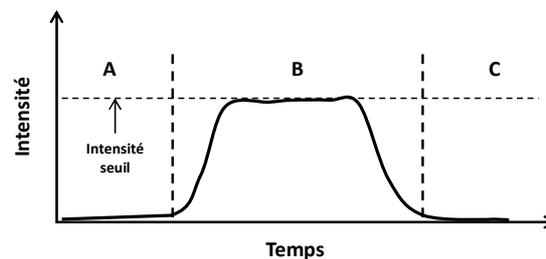


Figure 4.1. : Profil d'une analyse en consommation totale et phases d'acquisitions tiré de Dubois et al. 1992 [24]

La méthode de consommation totale a été modifiée pour l'analyse de quantités de l'ordre du ng pour ces deux éléments [101]. Les principaux changements sont d'une part la modification des rampes de chauffage du filament afin de ne pas évaporer une fraction trop importante de l'échantillon lors de l'augmentation du courant circulant dans le filament où est déposé l'échantillon. D'autre part la valeur d'intensité seuil au sommet du plateau (indiquée à la figure 4.1) a été diminuée sur la base d'une étude systématique réalisée sur une gamme de quantité déposée sur le filament comprise entre 0,25 et 10 ng.

Deux éléments ont été étudiés le Nd et l'Eu en raison de leur intérêt dans le cadre des expériences PROFIL sur des solutions naturelles dans un premier temps et les résultats obtenus sur le Nd sont présentés à la figure 4.2. Les résultats sur l'Eu ont fait l'objet d'une publication [101].

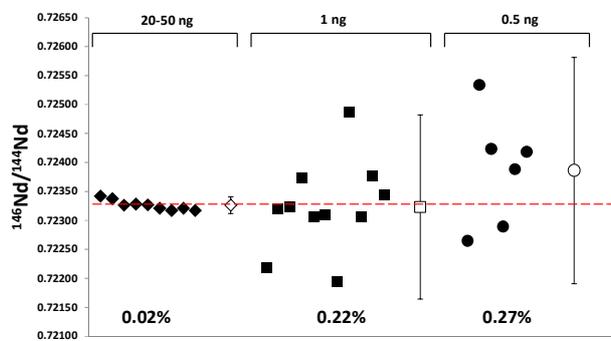


Figure 4.2 : Rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sur des solutions de Nd naturel en diminuant les quantités déposées sur le filament. La ligne rouge en pointillés représente la valeur de référence. Les incertitudes sur cette valeur ($^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0,723333(7)$) ne sont pas représentées car, à cette échelle, elles se confondent avec la ligne de la valeur de référence. Les points non remplis représentent les moyennes de chaque catégorie avec une incertitude exprimée par l'écart type des n mesures exprimé à $k=2$ indiqué numériquement sur la figure.

La figure 4.2 montre que pour des quantités entre 20 et 50 ng 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 [24] aux incertitudes près. On observe une augmentation de la reproductibilité pour des quantités de 1 ng et 0,5 ng (0,22% et 0,27% respectivement) qui s'explique logiquement par une diminution du signal collecté mais la justesse calculée en fonction du rapport de référence est inférieure à 0,1%. La valeur de l'incertitude finale pour des quantités de l'ordre du ng déposée sur le filament est en accord avec les incertitudes requises par les neutroniciens (0,2%). A la suite de ces mises au point sur des solutions naturelles, des comparaisons ont été réalisées sur des échantillons réels et notamment sur les fractions de Nd issues d'une cible d' ^{235}U irradiée et d'un combustible UOx. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1.

Combustible Uox					
	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
n=9	0.2749(9)	0.3416(20)	0.4998(18)	0.2278(11)	0.1155(19)
Valeur ref	0.2748(7)	0.3415(5)	0.4997(10)	0.2278(5)	0.1154(4)

Cible PROFIL ^{235}U					
	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
n=10	1.0709(30)	0.7045(13)	0.5659(30)	0.3142(12)	0.1264(12)
Valeur ref	1.0719(32)	0.7051(14)	0.5662(16)	0.3143(9)	0.1261(5)

Tableau 4.1 : Rapports isotopiques pour le Nd dans une cible de ^{235}U irradiée et dans un combustible irradié UOx après séparation chimique par chromatographie liquide.

Ces résultats montrent une très bonne cohérence des données entre les procédures en mode séquentiel et nécessitant 300 ng de dépôt sur le filament et celles à 2 ng et avec des précisions comparables. De plus ces nouvelles procédures développées pour des quantités de Nd de l'ordre de quelques ng ont été appliquées sur des échantillons d'eaux de rivière dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de Géosciences et Environnement de l'Université de Toulouse (GET). Dans ces eaux les concentrations en Nd étaient inférieures à 0,35 ppb. Les résultats obtenus sur ces échantillons ont fait l'objet d'une publication [102].

L'ensemble de ces développements ont été réalisés en utilisant comme détecteurs des cages de Faraday avec des amplificateurs à résistances 10^{11} ohm. Néanmoins ces détecteurs sont limités à des intensités de courant d'ions de l'ordre de $1 \cdot 10^{-13}$ Ampères. Pour des courants d'ions inférieurs des multiplicateurs d'électrons ou photomultiplicateurs sont implantés sur les instruments et peuvent aujourd'hui être utilisées en mode multicollection. De plus l'apparition des amplificateurs à résistance 10^{12} et 10^{13} ohm sur les cages de Faraday a ouvert de nouvelles perspectives pour la mesure isotopique de faibles signaux.

4.2. Etude des potentialités des détecteurs implantés sur les MC pour l'analyse de faibles signaux

L'évolution des spectromètres de masse multicollecteur a vu l'implantation progressive de différents types de détecteurs afin de répondre aux enjeux de la mesure de faibles signaux. Ces détecteurs peuvent aujourd'hui être utilisés sur les instruments en mode multicollection.

4.2.1. Multiplicateurs d'électrons

Les nouvelles générations de TIMS et d'ICPMS MC quel que soit les constructeurs permettent aujourd'hui de disposer de plusieurs multiplicateurs d'électrons (SEM) et/ou photomultiplicateurs placés à des positions bien définies dans le bloc multicollecion. Si ces détecteurs permettent des mesures isotopiques en multicollecion sur des courants d'ions compris entre 1.10^{-13} et 1.10^{-19} A, ils nécessitent néanmoins des réglages préalables afin de parfaitement contraindre leur temps mort, de s'assurer de leur linéarité et de réaliser des intercalibration entre eux (détermination de gains inter détecteurs) dans le cas de mesures en multicollecion. Sur la base du travail réalisé en consommation totale sur du Nd et de l'Eu en multicollecion statique sur cage de Faraday, des mesures ont été réalisées en multicollecion statique sur SEM pour des quantités déposées inférieures à 1 ng. Les résultats obtenus pour des quantités déposés sur le filament comprises entre 50 pg et 1 pg sont présentés à la figure 4.3. en représentant les rapports isotopiques en fonction du courant d'ions mesurés sur l'isotope principal (^{153}Eu). Les incertitudes représentées dans cette figure qui sont une combinaison de l'incertitude de comptage et de l'incertitude des gains inter détecteurs varient de quelques pour mille à quelques % en raison de la grande variabilité des gains avant et après analyse qui est le facteur limitant de la méthode.

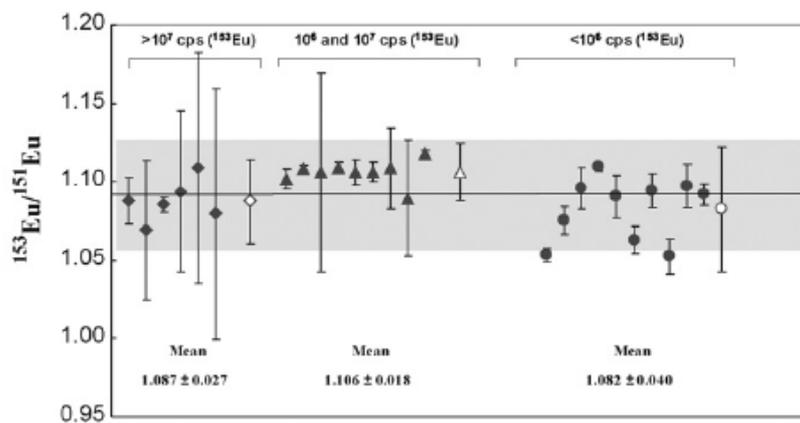


Figure 4.3. : Résultats obtenus pour l'analyse isotopique de l'euprémium classés en fonction du signal collecté sur l'isotope majoritaire. Tiré de Mialle et al. 2012 [101]

L'instabilité des gains inter détecteurs est un problème majeur de l'utilisation des multiplicateurs d'électrons en mode multicollecion. Récemment les constructeurs ont élargi la gamme des résistances disponibles sur les cages de Faraday avec l'implantation de résistances 10^{12} et 10^{13} ohm pour faire face à cette problématique.

4.2.2. Amplificateurs à résistances 10^{12} et 10^{13} ohm implantés sur les cages de Faraday

Le principe de fonctionnement d'une cage de Faraday est assez simple et correspond à un circuit RC. En heurtant le fond de la cage les ions se déchargent et vont générer un courant appelé courant de neutralisation. Ce courant est très faible et chaque cage de Faraday est associée à un amplificateur équipé d'une résistance de grande valeur qui permet la conversion d'un courant d'ion exprimé en Ampère à une tension électrique exprimée en Volt. Le plus classiquement les cages de Faraday sont équipées de résistances de 10^{11} ohm. Récemment des résistances de 10^{12} et 10^{13} ohm ont été commercialisées et permettent d'améliorer de manière significative le rapport signal sur bruit sur ce type de détecteur [103,104]. En effet en accord avec la loi de Johnson-Nyquist la valeur du bruit électronique, bruit généré par l'agitation des porteurs de charges dans une résistance électronique en équilibre thermique, est proportionnel à la racine carrée de la valeur de la résistance. Le passage d'une résistance de 10^{11} ohm à 10^{13} ohm permet donc une amélioration d'un facteur 10 du rapport signal sur bruit. L'avantage considérable de ces résistances est qu'elles peuvent être attribuées aux cages de Faraday de son choix présentes dans le bloc multicollecion et offrent par là même une flexibilité d'utilisation en fonction de l'application visée. Les applications se sont d'ailleurs multipliées ces dernières années pour un grand nombre d'éléments. Les résistances 10^{13} ohm permettent aujourd'hui de travailler sur des intensités de signaux comparables à ceux mesurés sur multiplicateurs d'électrons avec l'avantage de présenter des reproductibilités inter détecteurs de l'ordre de la dizaine de ppm comparativement à des reproductibilités de l'ordre du % en SEM. Ces résistances 10^{12} et 10^{13} ohm présentent un intérêt majeur pour la mesure des isotopes mineurs de l'uranium (^{234}U et ^{236}U), isotopes qui sont généralement mesurés sur des détecteurs de type multiplicateur d'électrons ou photomultiplicateurs. Dans le cadre des développements analytiques réalisés pour des mesures isotopiques de l'U dans des échantillons reçu par l'AIEA, une étude systématique a été réalisée sur des standards isotopiques d'U dont les rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ varient entre 4×10^{-4} et 4×10^{-7} . Une comparaison a été réalisée pour des mesures à différentes intensités de signal sur cage de

Faraday avec des résistances 10^{12} et 10^{13} ohm et sur multiplicateur d'électrons. Cette étude que j'ai menée sur plusieurs mois sur les deux nouvelles générations de TIMS (Triton Plus, ThermoFisher) et d'ICPMS MC (Neptune Plus, Thermo Fisher) reçus au laboratoire en 2012 et 2014 ont fait l'objet de deux présentations dans des congrès internationaux [105, 106] et fera sûrement l'objet d'une publication prochainement. L'avantage de l'utilisation des résistances 10^{13} ohm en comparaison d'un détecteur de type multiplicateur d'électron a été démontrée pour des signaux supérieurs à 2×10^{-15} A ce qui correspond environ à 10 000 coups sur multiplicateur d'électrons. Il a aussi été démontré que les nouvelles procédures mises en place nécessitent de parfaitement prendre en compte les corrections de ligne de base et de sensibilité en abondance, particulièrement en ICPMS MC, dans la mesure où dans le cas des multiplicateurs d'électrons ceux-ci disposent d'un filtre électrostatique qui permet une diminution de la valeur de la sensibilité en abondance ce qui n'est pas le cas des cages de Faraday. Cette étude permet aujourd'hui l'utilisation en routine de ces résistances dans le laboratoire.

Ce chapitre a présenté les principaux développements réalisés pour la **mesure de faibles signaux** dans le cas de la mesure de rapports isotopiques. Les nouvelles générations de spectromètres de masse multicollecteurs permettent aujourd'hui d'envisager l'utilisation de différents types de détecteurs en fonction des intensités des signaux d'ions à mesurer. Les études menées pour contraindre **les avantages et inconvénients des différents types de détecteurs** en fonction de l'élément à analyser ont été présentées.

Chapitre 5 : Couplage de techniques séparatives avec l'ICPMS MC et l'acquisition de signaux transitoires

Un des grands avantages de l'ICPMS MC par rapport au TIMS est la possibilité de **coupler directement une technique séparative** au système d'introduction de l'instrument pour la détermination directe des rapports isotopiques de l'élément d'intérêt. Le couplage de techniques séparatives avec l'ICPMS MC nécessite des études spécifiques sur le traitement des données pour gérer les **signaux transitoires** générés au cours de la séparation.

Les développements réalisés pour la réduction des quantités analysées, des étapes de séparation, du temps d'analyse et des volumes de déchets ont rapidement poussé aux développements du couplage direct des méthodes séparatives avec l'ICPMS MC pour la mesure en ligne des rapports isotopiques. Des couplages de la chromatographie liquide avec l'ICPMS ou l'ICPMS MC ont déjà été développés par d'autres équipes de recherche pour des mesures isotopiques de combustibles irradiés [107,108]. Les premiers travaux dans le laboratoire ont été réalisés avec le couplage de la chromatographie liquide avec l'ICPMS Q dans le cas de l'analyse des cibles des expériences PROFIL et ont fait l'objet d'un article pour la détermination de la composition isotopique du Sm et du rapport Sm/Eu d'une cible de transmutation ^{153}Eu [109]. Cette première étude a permis de mettre pour la première fois en boîte à gant le couplage de la colonne chromatographique utilisée au laboratoire pour la séparation des lanthanides dans des combustibles irradiés [37] avec un ICPMS Q. Ce retour d'expérience a été majeur à la fois d'un point de vue opérationnel afin de disposer notamment de toutes les entrées nécessaires sur la boîte à gant et d'un point de vue technique pour le traitement des données sur un pic d'élution. D'autres applications ont été réalisées pour des mesures en ICPMS Q avec notamment la mise en place de couplage pour la séparation Bk-Cf [74] ou encore la séparation Cd/Ag/Pd [110]. Très rapidement ensuite la transposition au couplage avec l'ICPMS MC s'est imposée pour réduire les incertitudes de mesure et répondre aux besoins des neutroniciens. Néanmoins l'acquisition des données en ICPMS MC sur un signal variable dans le temps a nécessité des études que nous détaillerons dans cette partie. Nous nous intéresserons donc dans un premier temps aux développements spécifiques réalisés pour l'acquisition des données en ICPMS MC dans le cas des couplages avec une technique séparative. Puis nous illustrerons comment ils ont été appliqués tout d'abord aux couplages

avec la chromatographie liquide puis aux couplages avec l'électrophorèse capillaire en mettant en évidence les avantages, les spécificités et les limites de ces deux techniques séparatives dans le cadre des besoins en terme de réduction des quantités de matière, de volume de déchets et de temps d'analyse.

5.1. Développements spécifiques pour des signaux transitoires

Le système conventionnel d'introduction en ICPMS est basé sur la nébulisation en continu d'une solution d'échantillon et les mesures sont faites sur un signal continu stable au cours du temps. Le couplage d'une technique séparative, quel que soit sa nature (chromatographie liquide ou gazeuse, électrophorèse capillaire ...), génère un signal transitoire dont la durée peut varier de quelques secondes à plus d'une minute [111-113]. L'intensité de ce signal est variable en fonction du temps et nécessite de s'intéresser tout d'abord à la fréquence d'acquisition le long du pic d'élution ou de migration dans le cas de l'électrophorèse et ensuite plus particulièrement dans le cadre de l'acquisition de rapports isotopiques aux reproductibilités obtenues afin de pouvoir répondre aux exigences en terme d'incertitude. De plus les stratégies de corrections de biais de masse mises en place lors de l'acquisition de signaux continus ne peuvent pas directement être appliquées. Ce sont les deux points que nous allons détailler dans cette partie.

5.1.1. La dérive isotopique, phénomène inhérent à l'acquisition de signaux transitoires en ICPMS MC

Les premiers travaux réalisés dans les années 2000 par plusieurs équipes de recherche ont démontré l'existence dans de nombreux cas d'un phénomène appelé phénomène de dérive isotopique lors de l'acquisition de signaux transitoires par ICPMS MC [113-115]. Ce phénomène se traduit par l'augmentation ou la diminution des rapports isotopiques le long du pic d'élution. Si plusieurs hypothèses ont été avancées l'explication la plus probable évoquée était en lien avec le système de collection des ions et les détecteurs utilisés en ICPMS MC, les cages de Faraday, peu adaptée pour les auteurs à l'acquisition de signaux avec des temps d'acquisition de l'ordre de la centaine de millisecondes ou inférieurs. Ce phénomène de dérive que nous avons observé dès les premiers essais de couplage nous a conduit à orienter nos recherches afin d'en comprendre la ou les causes possibles. Cela a été un des objectifs principaux du post doc de Florence Guéguen que j'ai encadré entre 2012 et 2014.

5.1.1.1. Les sources de la dérive isotopique

Le premier phénomène à l'origine de cette dérive isotopique, comme pressenti dans les premières études [113,115] s'explique par la caractéristique intrinsèque des cages de Faraday. Comme on l'a vu au chapitre précédent le principe de fonctionnement d'une cage de Faraday correspond à un circuit RC. Chaque cage est associée à un amplificateur équipé d'une résistance de grande valeur. Ces amplificateurs sont caractérisés par des temps de réponse (τ). Le plus classiquement les cages de Faraday sont équipées d'une résistance de 10^{11} ohm et la valeur typique du temps de réponse est de l'ordre de 0,1s. C'est un temps qui est relativement long si on le compare aux temps d'acquisition requis en couplage sur des signaux de quelques secondes. Pour comparaison, en mode continu les temps d'acquisition sont de l'ordre de 4 à 8 secondes. Une part de la dérive provient du fait que chaque temps de réponse des amplificateurs est légèrement différent l'un par rapport à l'autre [116]. C'est cette légère différence qui entraîne un décalage temporel entre le signal de chaque isotope. Pour des profils et des signaux mesurés équivalents, plus la différence de réponse est grande plus l'amplitude de la dérive est importante. Cela a été mis en évidence en injectant en injection directe (FIA) un petit volume d'une solution de Nd à l'aide d'une vanne d'injection et en mesurant en mode multicollecion statique deux isotopes du Nd sur deux cages différentes et en leur attribuant à chacun un amplificateur donné. La figure 5.1 illustre le profil d'élution et la dérive isotopique observée en fonction du temps [117].

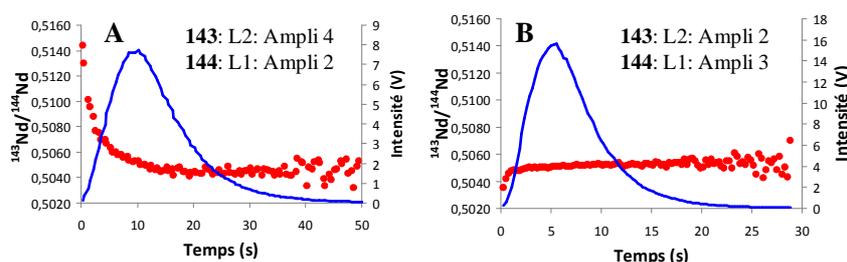


Figure 5.1 : Rapport isotopique $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (points rouges) et intensité du signal de l'isotope ^{143}Nd (ligne bleue) le long d'un pic d'élution par injection en flux continu (FIA) en utilisant différents amplificateurs pour chaque cage de Faraday. A : ^{143}Nd = ampli 4, ^{144}Nd = ampli 2, B : ^{143}Nd = ampli 2 et ^{144}Nd = ampli 3.

On observe à la figure 5.1 A et B que suivant l'amplificateur utilisé sur les cages de Faraday l'amplitude de la dérive isotopique observée n'est pas la même et est opposée. Cela s'explique par la différence des temps de réponse des amplificateurs 3 et 4 par rapport à l'amplificateur

2. Les temps de réponse de chaque amplificateur peuvent être précisément mesurés [118] et dans le cas de l'exemple présenté ici les temps de réponse de l'amplificateur 2, 4 et 3 sont respectivement égaux à 0,1068 s, 0,1009 s, et 0,1057 s. La différence entre l'amplificateur 2 et 4 ($\Delta t = -0,0059$) étant plus importante en valeur absolue et de signe opposé à la différence entre l'amplificateur 2 et 3 ($\Delta t = 0,0011$), la dérive observée est plus importante dans le premier cas et de sens opposé. Cette cause de la dérive isotopique est aujourd'hui acceptée dans la littérature et les constructeurs d'ICPMS MC proposent des méthodes de corrections [119] qui permettent de corriger de ces différences et viennent d'être intégrées dans les logiciels d'ICPMS MC.

Néanmoins l'ajout d'une technique séparative en amont de la mesure en ICPMS MC induit une deuxième source à l'origine de cette dérive. En effet on s'est rapidement posé la question de savoir si une partie de cette dérive ne pouvait pas s'expliquer par un fractionnement isotopique se produisant au cours de la séparation comme cela a déjà été observé et mis en évidence sur des résines échangeuses d'ions dans le cas du Nd par exemple [120]. Pour démontrer qu'une part de cette dérive pouvait s'expliquer par un fractionnement isotopique sur la colonne utilisée au laboratoire pour la séparation des lanthanides un montage a été mis en place afin de récupérer en sortie de colonne chaque goutte issue de l'élution du pic de Nd. Chaque goutte après évaporation et reprise dans un milieu adapté a été analysée en mode continu en ICPMS MC [117]. Les résultats sont présentés à la figure 5.2.

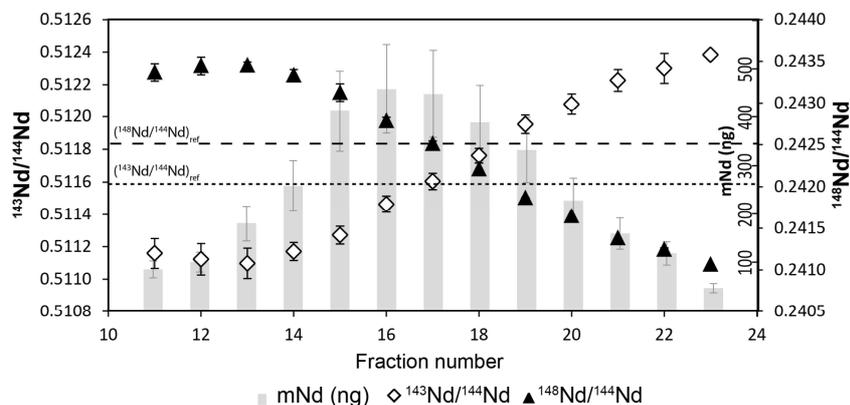


Figure 5.2 : Profil de concentration (en gris) et rapports isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesurés sur les gouttes récoltées en sortie de colonne le long du pic d'élution du Nd. Les barres d'erreur pour les concentrations sont de 20%. Pour les rapports isotopiques les barres d'erreur représentent l'écart type à $k=2$ de trois fractions analysées sur chaque goutte collectée.

On observe que pour chaque goutte récupérée les rapports isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont différents le long du profil d'élution avec une augmentation du rapport

$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et une diminution du rapport $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Cette étude démontre un phénomène de fractionnement isotopique dépendant de la masse au cours de la séparation avec élution préférentielle des isotopes lourds par rapport aux isotopes légers. Cette différence de temps d'élution est responsable d'une partie de la dérive isotopique observée. Les travaux ont été poursuivis afin de découpler la dérive instrumentale due au fractionnement isotopique de celle liée à la différence de temps de réponse des amplificateurs des cages de Faraday [121]. Cette méthode permet de caractériser les phénomènes de fractionnements isotopiques inhérents aux méthodes de séparation. Ces études ont été mises en applications lors de couplages réalisés avec une autre méthode de séparation, l'électrophorèse capillaire, au cours de la thèse de Benoit Martelat que j'ai encadré entre 2014 et 2017. Il a ainsi été mis en évidence que la dérive isotopique observée en électrophorèse capillaire pour la séparation du Nd en utilisant l'HMB comme électrolyte était exclusivement expliquée par un fractionnement isotopique induit par la séparation [122]. Ce fractionnement peut atteindre des amplitudes supérieures à 1% par unité de masse atomique. Des études paramétriques ont montré que ce fractionnement était dépendant de la longueur du capillaire de séparation et l'hypothèse avancée est que les isotopes d'un même élément possèdent des mobilités électrophorétiques sensiblement différentes comme cela a été démontré pour les éléments plus légers [123-125]. C'est la première fois en électrophorèse capillaire que cela a été mis en évidence pour un élément aussi lourd que le Nd et cela a aussi été observé pour l'U [126].

5.1.1.2 Corrections de la dérive isotopique

Si cette dérive est maintenant de mieux en mieux comprise en fonction du type de couplage mis en œuvre, les méthodes de correction existent et ont été très discutées dans la littérature. Trois principales méthodes de correction ont été développées et utilisées sur des signaux transitoires. Les deux premières méthodes ont été introduites très tôt dans la littérature. La méthode la plus intuitive consiste à traiter les données par intégration des aires de pics. Cette méthode est appelée PAI (Peak Area Integration). Elle nécessite de choisir précisément le début et la fin du pic sélectionné [127] en réalisant un filtre préalable des données et de corriger les bruits de fond mesurés avant le pic d'élution. La seconde méthode a été introduite pour la première fois [128] dans le cas de couplage avec l'ablation laser. Elle est appelée méthode des pentes ou méthode de régression linéaire (LRS : Linear Regression Slope Linear Regression). Elle consiste à calculer les rapports isotopiques à partir de la valeur de la pente de la droite résultant du signal de l'isotope exprimé au numérateur en fonction du signal de

l'isotope exprimé au dénominateur. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas de prendre en compte le bruit de fond. Enfin la dernière méthode consiste à synchroniser les signaux des isotopes et ainsi de corriger le décalage temporel entre eux [116,129]. Une fois les données corrigées de la dérive isotopique les rapports peuvent être calculés par la méthode point par point, identique à un traitement en mode continu.

5.1.2. Les corrections du biais de masse

Comme discuté dans le chapitre 2 le biais de masse est un phénomène inhérent à la technique ICPMS MC qu'il est nécessaire de corriger afin d'obtenir des rapports isotopiques justes. Dans des échantillons nucléaires le biais de masse est corrigé en externe dans la mesure où il n'existe pas de rapport invariant dans l'échantillon. En mode continu la stratégie utilisée est la stratégie d'encadrement de standards ou standard bracketing [130] qui nécessite d'encadrer la mesure de l'échantillon par un standard isotopique de l'élément mesuré. Lors du couplage d'une technique séparative avec l'ICPMS MC des stratégies ont été développées afin d'analyser ce standard isotopique au plus près de l'échantillon et dans des conditions quasi équivalentes afin de parfaitement contraindre le phénomène.

Pour la chromatographie liquide une nouvelle approche appelée Intra Injection Sample Standard Bracketing (IISB) a été développée et consiste à injecter un standard de référence en amont et en aval de l'éluion du ou des pics des éléments d'intérêt [117]. Un schéma du montage expérimental est présenté à la figure 5.3.

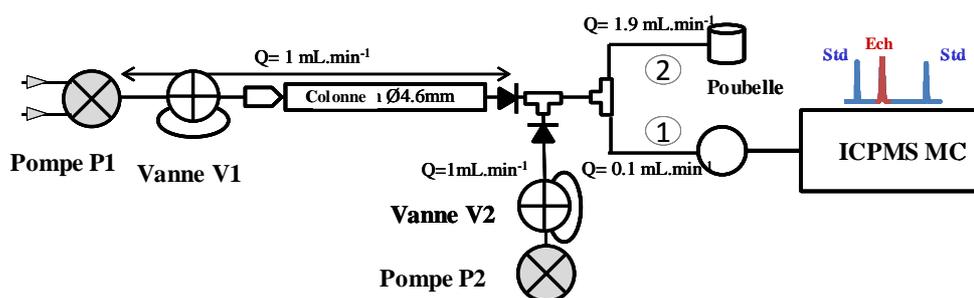


Figure 5.3. : Schéma du couplage LC-ICPMS MC avec l'addition d'un flux additionnel après la colonne permettant l'injection d'un standard isotopique pour la correction du biais de masse.

Le système chromatographique est constitué d'une pompe (P1) d'un débit de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, d'une vanne d'injection (V1) et d'une colonne chromatographique. A la sortie de la colonne est ajouté un T qui permet la connexion avec un deuxième flux généré par une seconde pompe

chromatographique (P2) et une vanne d'injection (V2). Le flux sortant est ensuite réparti (1) vers le nébuliseur de l'ICPMS MC fonctionnant à un débit de $0,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et (2) vers la poubelle ($1,9 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Ce système permet l'injection via la deuxième vanne d'injection d'un standard isotopique au moment voulu soit dans le cas de cette étude avant et après le pic d'éluion du Nd comme illustré à droite de la figure 5.3.

Pour l'électrophorèse capillaire cela a nécessité la conception d'une chambre de nébulisation dotée d'une deuxième entrée adaptée pour l'introduction d'un nébuliseur additionnel. Le schéma du montage est présenté à la figure 5.4.

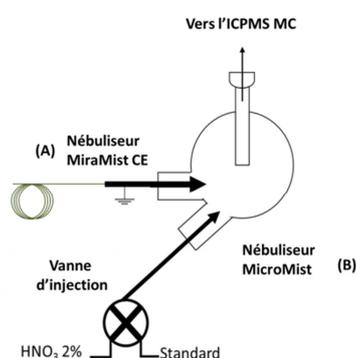


Figure 5.4. :Schéma de la chambre cyclonique double entrée qui permet l'injection d'un standard par la deuxième entrée afin de corriger du biais de masse instrumental.

Le nébuliseur Miramist CE (A) est dédié à la séparation et inclut le capillaire de séparation tandis que le nébuliseur Micromist (B) permet l'addition du standard isotopique. Les injections de standards se font à l'aide d'une vanne Rhéodyne. En mode non injection une solution d'acide nitrique 2% est envoyé en continu vers le nébuliseur. Ce montage permet ainsi comme dans le cas de la chromatographie l'injection de standards au plus près du pic de migration [131,132].

5.2. Couplage LC-ICPMS MC

Si l'ICPMS MC est une technologie présente dans un très grand nombre de laboratoires aujourd'hui, le couplage direct avec une technique de chromatographie est essentiellement développé dans la littérature pour des études de spéciation [133]. Les verrous analytiques qui persistaient en termes de dérive isotopique et des précisions de mesures dégradées par rapport

au mode continu ont freiné les développements. Dans le domaine du nucléaire l'avantage de pouvoir réaliser des mesures en ligne sans récupération de fractions est indéniable en termes de débits de dose et du temps d'analyse. Une évaluation précise des performances en terme de reproductibilité et de justesse était nécessaire afin de pouvoir transposer les protocoles en routine actuellement au laboratoire à ces nouvelles approches. Il apparaissait donc logique de réaliser les premiers développements en couplant la colonne chromatographique dédiée à la séparation des lanthanides à l'ICPMS MC. Cette transposition a été réalisée sans changement d'échelle et donc à des débits de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Une dérive du flux a donc été réalisée afin de n'introduire que 10% du débit sortant vers l'ICPMS MC afin de conserver un débit d'entrée de l'ordre de $0,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Ces développements ont été réalisés sur une solution synthétique représentative de la fraction produit de fission d'une cible d' ^{235}U irradiée des expériences PROFIL [117]. Le chromatogramme obtenu pour la séparation des lanthanides, du Cs et du Sr est présenté à la figure 5.5.

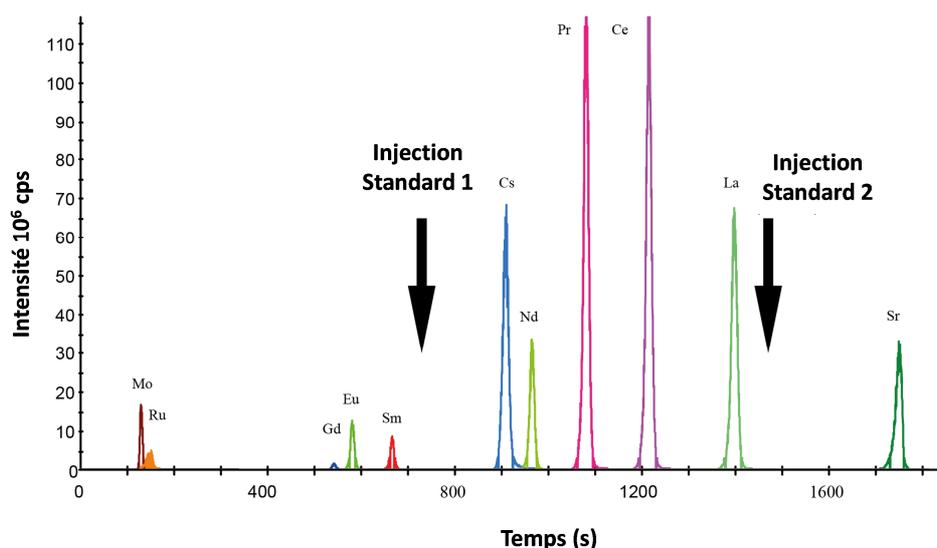


Figure 5.5 : Chromatogramme de la séparation d'une solution représentative de la fraction produit de fission d'une cible d' ^{235}U irradiée en utilisant une colonne LUNA SCX à un débit de $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ et l'HMB comme éluant en mode gradient [117]. Deux standards isotopiques de Nd (standard 1 et 2) ont été injectés avant et après le pic d'éluion du Nd pour corriger du biais de masse.

Dans cette première étude nous nous sommes focalisé sur les performances obtenues pour la mesure isotopique du Nd. Les signaux mesurés pour l'ensemble des isotopes du Nd étaient supérieurs à 1 volt à l'Apex du pic et différentes méthodes de correction ont été comparées (intégration d'aire de pic, méthode point par point similaire au mode continu et méthode des pentes) ainsi que la méthode de synchronisation des signaux [121]. Ces comparaisons ont

montré que la méthode des pentes permettait d'obtenir les meilleures reproductibilités de mesure. Les résultats obtenus par cette méthode et corrigé du biais de masse par la nouvelle approche développée sont présentés dans le tableau 5.1.

		$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}^*$
Nouvelle approche	n=6	1.13992(17)	0.51129(4)	0.34871(3)	0.72312(8)	0.24229(3)	0.23783(5)	0.511177(20)
Après récupération de fraction		1.13997(14)	0.51127(3)	0.34870(3)	0.72309(9)	0.24238(6)	0.23762(8)	0.511206(14)

Tableau 5.1. : Résultats obtenus sur les rapports isotopiques d'une solution de Nd Spex dopé avec d'autres éléments (Sr, Mo, Ru, Cs, La, Ce, Pr, Sm, Eu et Gd) en mode couplage LC-ICPMS MC pour 6 injections indépendantes. Les données ont été traitées par la méthode des pentes et corrigées du biais de masse par une approche de type IISSB. Les données ont été comparées à des mesures réalisées en mode continu par ICPMS MC après récupération de fraction. * le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ a été corrigé en normalisation interne en utilisant le rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.72333$ [24].

Les résultats montrent que les reproductibilités obtenues sont inférieures à 0,2% pour l'ensemble des rapports isotopiques et comparables aux incertitudes obtenues après récupération de fraction. Cette première étude a été réalisée en ne s'intéressant qu'à la mesure d'un seul élément le Nd. Lors de l'analyse d'un combustible irradié ou d'une cible de trnsmutation, plusieurs éléments présentent un intérêt pour leur composition isotopique et élémentaire. Une nouvelle approche permettant la mesure en ligne et simultanée de quatre éléments Nd, Sm, Eu, Gd au cours d'une seule élution a donc été proposée [134]. Cette approche se base sur un changement de la configuration des cages de Faraday au cours de l'élution permettant ainsi la mesure de tous les isotopes de ces quatre éléments. Le principe est présenté à la figure 5.6.

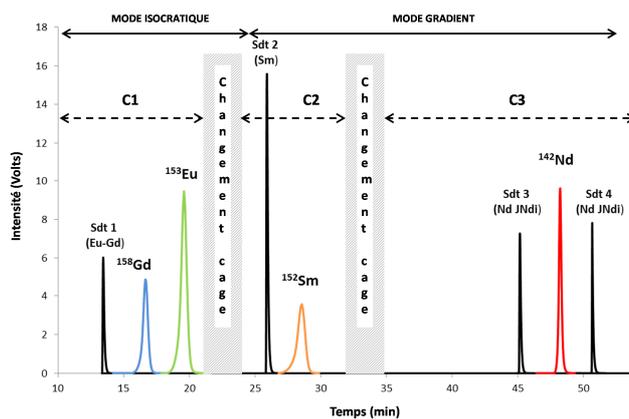


Figure 5.6. : Intensités des signaux du ^{158}Gd , ^{153}Eu , ^{152}Sm et ^{142}Nd au cours de l'élution mesurées par ICPMS MC. La séparation a été réalisée en mode isocratique jusqu'à 24 minutes puis en mode gradient. Des standards (Sdt) ont été injectés au cours de l'élution afin de corriger du biais de masse instrumental. C1, C2 et C3 sont des configurations de cages différentes nécessaires pour l'acquisition de tous les isotopes d'intérêt.

Dans un premier temps une première configuration de cages (C1) permet la mesure des isotopes de l'Eu et du Gd avec injection d'un standard isotopique par ISSBB afin de corriger du biais de masse. Puis la configuration des collecteurs est changée (C2) pour mesurer les isotopes du Sm puis enfin une dernière configuration (C3) permet la mesure des isotopes du Nd. La faisabilité de cette approche a été démontrée et les reproductibilités obtenues sur les rapports isotopiques de tous les éléments sont de l'ordre de quelques pour mille. Cette étude a aussi permis de souligner la supériorité de la méthode des pentes pour la mesure de faibles intensités de signaux.

L'ensemble des développements réalisés en LC-ICPMS MC ont démontré que pour des applications dans le domaine du nucléaire les performances analytiques étaient conservées. Ces approches sont particulièrement attractives pour la réduction des temps d'analyse et de l'exposition aux radiations. Néanmoins en raison de la conservation des échelles au niveau de la colonne chromatographique les quantités d'éluents ne sont pas réduites et les quantités d'éléments injectés sont de l'ordre de la centaine de ng. Des développements doivent être poursuivis afin de travailler sur des colonnes à des débits plus faibles.

5.3. Couplages EC-ICPMS MC

L'électrophorèse est une technique séparative qui permet une grande efficacité de séparation, de faibles volumes d'échantillons et de solvants et de faibles temps d'analyse. Le principe de séparation est basé sur la différence de mobilité entre espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique. Ces techniques de séparation apparaissent donc les plus adaptées à la problématique de réduction des volumes de déchets liquides et de quantité d'éléments consommés pour une analyse. De plus elles sont facilement transposables en microsystème séparatif et peuvent être couplées à l'ICPMS MC.

Les premiers travaux dans le laboratoire ont été réalisés dans le cadre d'une thèse en collaboration avec l'université de Lyon [135] et à laquelle j'ai participé sur la fin afin de démontrer la faisabilité du couplage EC-ICPMS MC pour la mesure de rapports isotopiques [136,137]. Cette thèse avait pour objectif de transposer l'étape de séparation des produits de fission et en particulier des lanthanides et actinides mineurs sur un microsystème séparatif basé sur l'isotachophorèse (ITP). L'isotachophorèse est une méthode de séparation électrophorétique qui, contrairement à l'électrophorèse capillaire, dispose d'un système électrolytique de séparation inhomogène composé d'un électrolyte leader et d'un électrolyte terminal. Sous l'effet de l'application d'un champ électrique les analytes se regroupent en bandes de solutés purs et migrent accolés les uns aux autres. L'ITP étant une méthode de préconcentration elle permet pour des éléments présents à l'état de traces dans l'échantillon de les concentrer et d'obtenir ainsi de meilleures sensibilités pour la détection. De plus le signal généré étant sous forme de plateau dont la largeur est proportionnelle à la quantité d'élément injecté, comme illustré à la figure 5.7 pour la séparation de quatre lanthanides Gd, Eu, Sm et Nd, il apparaissait intéressant de réaliser les mesures sur le plateau dans des conditions finalement similaires à celles obtenues en signal continu.

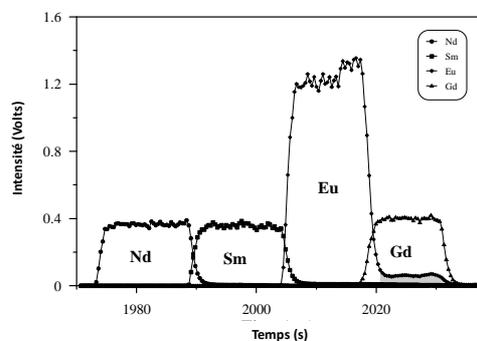


Figure 5.7. : Séparation de Nd, Sm, Eu et Gd par isotachophorèse. Conditions de séparation : Electrolyte leader : 14 mM HMBA + 10 mM d'acide acétique avec une valeur de pH ajustée à 4.5

avec de l'ammoniaque. Electrolyte terminal : 15 mM d'acide acétique. Quantités injectées : 5 ng de chaque élément.

On a ensuite démontré par la suite que la technique séparative engendrant un fractionnement isotopique [123] le fait d'avoir des plateaux n'était pas forcément un avantage pour l'obtention de données isotopiques justes et précises. La séparation présentée à la figure 5.7 a été transposée sur un microsystème séparatif et la démonstration du couplage avec un ICPMS MC a été démontrée [137] avec l'obtention de rapports isotopiques à des incertitudes de quelques pour mille. Le point fort de cette nouvelle approche est que les mesures isotopiques ont été réalisées pour des quantités de lanthanides injectées de l'ordre de quelques ng et un volume total d'éluant inférieur au ml. Cette nouvelle approche est une avancée considérable sur ce point par rapport au couplage LC-ICPMS MC présenté juste avant pour des applications similaires. Pour permettre l'analyse en une seule étape de plusieurs éléments d'intérêt dans l'échantillon un procédé analytique appelé Stop Flow a été mis au point et breveté [138]. Il permet en s'appuyant sur les propriétés de l'ITP de stopper la séparation entre les éléments. Ces interruptions de quelques minutes permettent à la fois un changement des configurations des cages de Faraday (sur le même principe que celui décrit pour des couplages LC-ICPMS MC) et l'injection de standards isotopiques pour la correction du biais de masse [131] comme illustré à la figure 5.8.

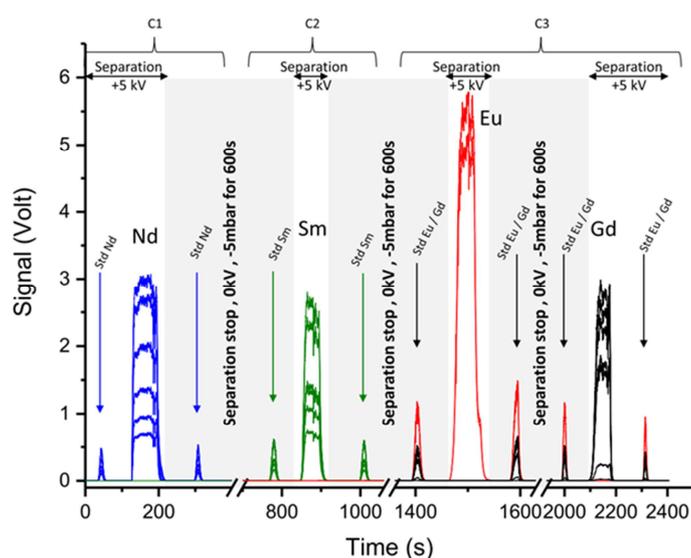


Figure 5.8. : Séparation par le procédé Stop Flow ITP couplé à un ICPMS MC pour la mesure isotopique de quatre lanthanides (Nd, Sm, Eu, Gd). Les zones grises correspondent aux périodes d'arrêt de la séparation servant à l'injection de standards isotopiques (std) ou le changement des configurations instrumentales de mesures (C1, C2, C3).

L'ensemble de ces développements ont permis une réduction d'un facteur 100 environ des quantités d'échantillons analysés et d'un facteur 1000 environ des volumes de déchets.

Ces développements se sont poursuivis avec la thèse de Benoit Martelat que j'ai coencadré avec Laurent Vio entre 2014 et 2017. Cette thèse s'est intéressé à la transposition de l'étape de séparation U, Pu et produit de fission qui précède la séparation des produits de fission entre eux dans le protocole conventionnel du laboratoire. Une méthode de séparation de l'U, du Pu et des lanthanides a été développée par électrophorèse capillaire en utilisant un électrolyte de séparation composé d'acide acétique 0,25M. Cette séparation a été réalisée en développant un système d'EC transposable en boîte à gant. La séparation de l'Am, de l'U et du Pu a été réalisée sur quelques nl d'une solution de combustible irradié [132] et est illustrée à la figure 5.9.

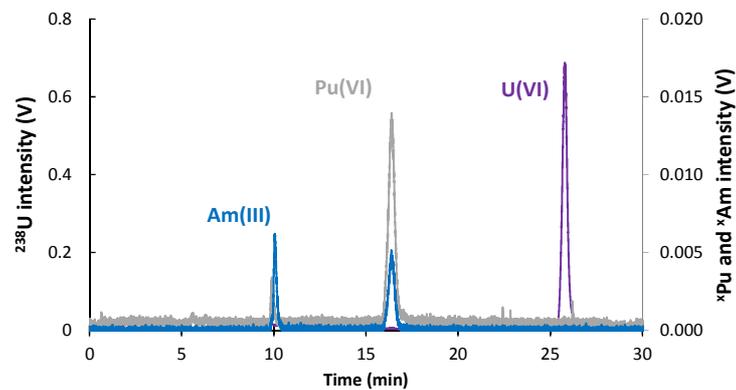


Figure 5.9. : Electrophérogramme obtenu après l'injection d'une solution de combustible irradié de type MOx par CE-ICPMS MC. Une solution de combustible en milieu HNO₃ 8M a été évaporée et traitée avec de l'acide perchlorique et diluée en acide perchlorique 0.002M avant injection. Le volume injecté était d'environ 5 nl ce qui correspond à des quantités d'U, de Pu et d'Am autour de 0.7, 0.05 et 0.003 ng respectivement.

On observe sur cet électrophérogramme une migration de l'Am(III) puis du Pu maintenu sous sa valence VI par l'ajout d'acide perchlorique puis de l'U (VI). L'U et le Pu sont parfaitement séparés et le Pu est purifié de ces interférences isobariques avec l'Am et l'U. Les reproductibilités sur les rapports isotopiques de l'U et du Pu sont de l'ordre du pour mille, comparables à celles obtenues par TIMS. Ce protocole analytique innovant permet une réduction des quantités d'éléments analysés du mg au ng et une réduction drastique de la production de déchets liquides du mL au μ L. De plus le temps d'analyse est réduit d'un facteur trois.

L'ensemble des développements analytiques réalisés en couplage entre techniques séparatives et ICPMS MC ont permis de **réduire** considérablement **les temps d'analyse**, les **quantités d'échantillons**, les **volumes de déchets** et par là même le temps d'exposition et les débits de dose. Ces développements ont nécessité une parfaite maîtrise de l'ensemble des phénomènes inhérents à l'ICPMS MC (phénomène de dérive isotopique, correction du biais de masse) et ont été mis en œuvre pour l'analyse multi-élémentaire afin de réaliser des mesures isotopiques de plusieurs éléments en une seule injection. Les méthodes électrophorétiques s'avèrent particulièrement intéressante dans la mesure où elles permettent une **réduction d'échelle** sans développement spécifique et sont directement transposable sur microsysteme. La démonstration très récente de ces nouvelles méthodologies sur des solutions de combustibles irradiés nous conforte dans l'intérêt de poursuivre ces développements.

Chapitre 6 : Perspectives de recherche

L'ensemble des développements réalisés au cours de mes activités de recherche ont permis le développement de **méthodes d'analyses isotopiques innovantes** pour des échantillons nucléaires. Les développements futurs visent à aller vers des **méthodes de plus en plus miniaturisées et automatisables**. Ces développements devront être poursuivis en s'appuyant sur les **nouvelles générations de spectromètres de masse** proposées par les constructeurs.

Les axes de recherche présentés dans ce document ont pour objectif majeur la caractérisation isotopique et élémentaire à des précisions et des justesses de l'ordre de quelques pour mille d'échantillons prélevés à différentes étapes du cycle du combustible ou issus de programmes d'irradiation expérimentaux. Ces demandes analytiques amènent à pousser les instruments aux limites et à orienter les recherches vers le développement de protocoles innovants afin de répondre aux demandes sur un maximum d'éléments tout en réduisant les temps d'analyse, les quantités d'éléments et les volumes de déchets liquides et solides. Les besoins en analyse sont omniprésents dans l'industrie nucléaire et l'évolution pousse aux développements de techniques analytiques de haute performance tout en minimisant l'impact environnemental, le niveau de sécurité des opérateurs et les temps d'analyse.

Les deux grands axes de recherche que je souhaite poursuivre dans les prochaines années sont celui des couplages des techniques électrophorétiques avec l'ICPMS MC, en allant vers la miniaturisation des dispositifs et l'automatisation des opérations analytiques, et la poursuite des développements en cellule de collision-réaction centrés sur la recherche de nouvelles applications. Ces derniers développements sont possibles aujourd'hui avec l'apparition de nouvelles technologies développées par les constructeurs comme l'ICPMS à triple quadripôle (ICPMS MS) et de nouvelles générations d'ICPMS MC équipées de cellule de collision-réaction. Je détaillerai pour ces deux axes les avancées techniques attendues ainsi que les données plus fondamentales que ces études peuvent apporter. Ces développements visent à être appliqués en premier lieu pour le nucléaire et pour tout type d'échantillons (combustibles irradiés, échantillons issus du retraitement...) mais aussi à ouvrir vers d'autres applications dans le domaine des géosciences, de l'environnement ou de la biologie.

6.1. Le couplage EC-ICPMS MC : vers la miniaturisation et l'automatisation

Le couplage de l'EC avec l'ICPMS MC pour l'acquisition de rapports isotopiques est encore très peu développé dans la littérature. Depuis les premiers couplages réalisés lors de la thèse de Laurent Vio au laboratoire, de nombreuses avancées ont été faites et ont été rendue possibles par la compréhension des phénomènes de dérives isotopiques observés. Dans la première publication de 2012 [137], on avançait l'hypothèse que la dérive observée sur les rapports isotopiques du Nd et du Sm le long du pic de migration en ITP pouvait être induite par un phénomène de fractionnement isotopique dépendant de la masse et se produisant au cours de la séparation. Suite à la correction possible de la part de la dérive induite par les différences des temps de réponses entre les amplificateurs des cages de Faraday, la part de la dérive induite par le fractionnement isotopique au cours de la séparation a pu être clairement prouvée [122]. On a aussi pu démontrer au cours de cette même étude que cette dérive pouvait être corrigée par des méthodes de traitement de données et que des précisions de quelques pour mille pouvaient être atteintes sur la mesure de rapports isotopiques. De plus le développement instrumental qui a permis la conception d'un système simple d'électrophorèse capillaire dédié à des analyses en boîte à gant permet aujourd'hui de disposer d'un outil analytique qui pourra être mis en œuvre pour des mesures isotopiques ou élémentaires, par la mise en œuvre de la dilution isotopique, d'échantillons de combustibles irradiés mais qui ouvre aussi des perspectives de recherche plus fondamentales. Dans un premier temps nous aborderons les développements techniques à poursuivre pour aller vers un outil de plus en plus miniaturisé et automatisé puis nous aborderons les aspects de recherche plus fondamentale qui pourront être poursuivis. Un travail de thèse a été amorcé sur cette thématique en octobre 2017 par Erwan Dupuis à la suite des travaux de Benoit Martelat [126], thèse que je co-encadre avec Laurent Vio et dirigée par Frédéric Chartier.

6.1.1. Développements techniques à poursuivre

6.1.1.1. La transposition des séparations sur des microsystemes séparatifs

Le choix premier, comme cela a été discuté dans les chapitre précédents, des techniques électrophorétiques comme méthode de séparation s'est basé sur leur transposition aisée sur des systèmes miniaturisés, appelés microsystemes séparatifs qui pourront être intégrés sur une plateforme analytique et qui sera elle couplée ensuite au système de détection. Le concept de

plateforme analytique miniaturisée ou « Micro total analytical system (μ TAS) » en anglais a été introduite par Manz et al en 1990 [139]. Ces développements s'inscrivaient dans une volonté d'augmenter les capacités analytiques par la conception de dispositifs capables de satisfaire à des protocoles d'analyse incluant différentes étapes (préparation, séparation, détection...) au sein de systèmes uniques et de dimensions réduites. Les microsystèmes sont une solution pour la réduction des consommations de solvants, de réactifs, des volumes de déchets générés, des temps d'analyse et des coûts (analyse/transport/infrastructure). Ces dispositifs permettent de répondre aux principes de la chimie analytique verte [140] et de réglementation en terme de radioprotection reprenant le principe d'optimisation ALARA (As Low As Reasonably Achievable). De plus ces microsystèmes permettent l'analyse de très petits volumes d'échantillons radioactifs, limitant ainsi la réduction de l'exposition du personnel et permettant l'analyse de traces et d'ultra-traces dans des matrices complexes et l'analyse d'échantillons dont les volumes ou les prélèvements sont très faibles.

Les premiers travaux réalisés lors de la thèse de Laurent Vio ont permis d'aboutir à la conception d'un premier microsystème séparatif dédié à la séparation par ITP des lanthanides issus de la fraction des produits de fission d'un combustible. Une représentation schématique de ce microsystème est présentée à la figure 6.1.

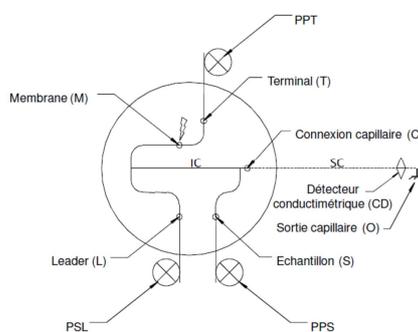


Figure 6.1. : Représentation schématique du microsystème dédié à la séparation des lanthanides par ITP [137]. Largeur/Hauteur des canaux : 150 μ m/120 μ m. Longueur du canal d'injection IC : 4,5 cm. Diamètre externe/diamètre interne/longueur du capillaire de séparation SC : 360 μ m/30 μ m/70cm. PPT et PPS : pompes péristaltiques permettant le remplissage, respectivement de l'électrolyte terminal et de l'échantillon. PSL : pousse seringue permettant le remplissage de l'électrolyte leader. L, T et S : connexions pompe péristaltique-microsystème. C : connexion capillaire-microsystème. M : connexion membrane-microsystème. CD : détecteur conductimétrique.

Ce microsystème permet à la fois l'injection de l'échantillon positionné dans le canal central (IC) et des électrolytes leader et terminaux nécessaires à la mise en place de l'ITP. La

séparation est réalisée ensuite dans une seconde phase avec application du courant électrique aux deux extrémités du capillaire. La séparation est effectuée au sein du capillaire. La sortie du capillaire a été directement connectée au nébuliseur de l'ICPMS MC. C'est sur la base de ce premier prototype que l'on envisage la transposition de la séparation U-Pu-Produits de fission sur un microsystème analytique dans le cadre de la thèse d'Erwan Dupuis. Des premiers tests de faisabilités ont déjà été réalisés par Benoit Martelat et ont permis de proposer une séparation U-Th et lanthanides au sein d'un microsystème de conception identique à celui présenté à la figure 6.1 et utilisé en mode électrophorèse capillaire. Une photo d'illustration de ce microsystème couplé à la source d'un ICP ainsi que la séparation réalisée sont présentées à la figure 6.2.

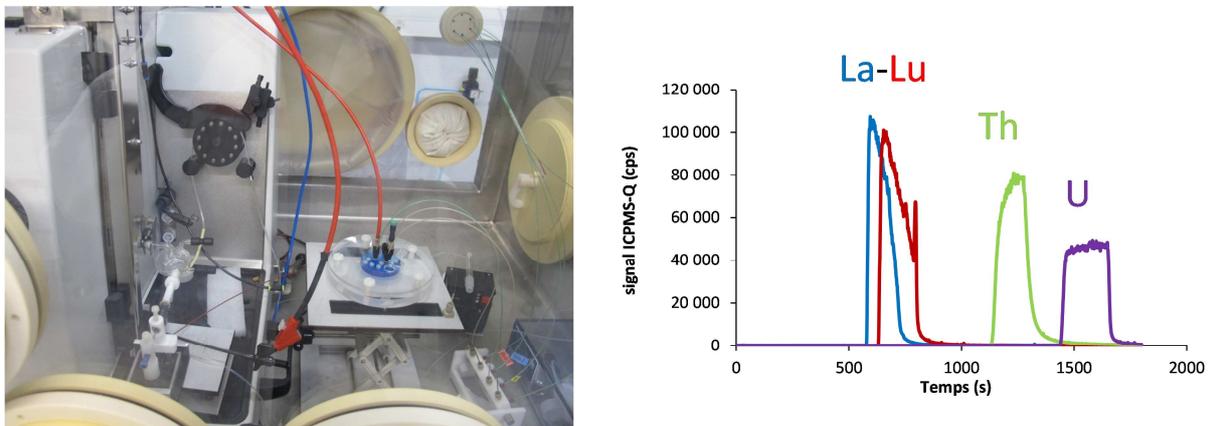


Figure 6.2. : Couplage d'un microsystème séparatif basé sur l'électrophorèse capillaire avec un ICPMS Q pour la séparation de l'U, du Th et des lanthanides. Le Th a été utilisé dans cette étude comme analogue chimique du Pu.

Des évolutions ont été proposées par rapport au premier prototype comme le remplacement des pompes péristaltiques par un module de gestion des fluides et des pressions entièrement automatisé et commercialisé par la société Fluidgent. Il permet de pressuriser par de l'air comprimé des tubes contenant des fluides. La mise sous pression de ces tubes permet l'injection des fluides dans le microsystème. Néanmoins le système actuel manque de reproductibilité sans doute induit par un contrôle non optimal des phases de remplissage. Jusqu'à présent les microsystèmes utilisés étaient fabriqués par des entreprises extérieures auxquelles le laboratoire fournissait les plans et les dimensions exactes des canaux. Aujourd'hui le laboratoire s'est équipé de machines d'usinage de microsystèmes et après fabrication des modifications pourront être réalisées rapidement afin de pallier aux différents

problèmes rencontrés. La conception d'un microsysteme séparatif dédié à la séparation U-Pu-PF sera donc un des objectifs majeurs de la thèse d'Erwan Dupuis. Nous disposerons alors de deux microsystemes séparatifs, un dédié à la séparation U-Pu-PF par EC et le second à la séparation des produits de fission entre eux par ITP. L'association en série de ces deux microsystemes séparatifs pourra alors être envisagée en un microsysteme analytique bidimensionnel dédié à l'analyse isotopique d'une solution de combustible irradié. Ce dispositif pourra être entièrement automatisé pour minimiser pour l'analyste le contact avec l'échantillon lors des phases d'injection. L'intégration finale à ces microsystemes d'un nébuliseur permettant la connexion directe à l'ICPMS MC est aussi un axe de recherche qui pourra être exploré par la suite.

6.1.1.2. La mise en place de la dilution isotopique pour le couplage EC-ICPMS MC

La détermination des compositions élémentaires des éléments présents dans des combustibles ou des matériaux nucléaires irradiés à des incertitudes inférieures au % est une demande majeure qui se rajoute à celle de la détermination de la composition isotopique. Afin d'atteindre cet objectif en terme d'incertitudes la technique de la dilution isotopique (DI) [35] est mise en place sur la base de traceurs simples ou multiples. Cette méthode consiste à ajouter à l'élément à doser une quantité connue de traceur composé du même élément chimique mais de composition isotopique différente. La dilution isotopique s'appuie sur la mesure des rapports isotopiques de l'élément dans l'échantillon, le traceur et le mélange échantillon-traceur, pour la détermination de la concentration d'un élément. La mise en œuvre de cette méthode ajoute donc au protocole analytique une étape de préparation supplémentaire qui consiste au mélange de l'échantillon et du traceur. Cette étape qui peut paraître triviale est majeure dans le processus analytique car il est nécessaire d'assurer une parfaite homogénéisation isotopique entre l'échantillon et le traceur. Cette étape s'accompagne donc pour certains éléments (Pu notamment) d'étapes d'oxydo-réduction afin d'assurer le maintien de l'élément sous un seul et même état redox afin d'assurer l'homogénéisation. De plus dans le cas de la dilution isotopique simple l'ajout de l'échantillon et du traceur doit être fait par pesée sur une balance de précision afin de minimiser l'incertitude sur ces deux valeurs. Dans le cas des développements analytiques réalisés en couplage et présentés au chapitre 5, la mise en œuvre de la dilution isotopique pour des applications dans chacun des exemples présentés amène à s'interroger d'une part sur le choix des traceurs isotopiques et d'autre part sur la possibilité d'envisager de nouvelles stratégies pour l'intégration de l'étape d'ajout du traceur.

Les choix de traceurs isotopiques

Les approches de mesures isotopiques multi élémentaires que ce soit en couplage avec la chromatographie liquide [134] ou l'électrophorèse capillaire [131] permettent une réduction notable du nombre d'étapes par rapport à des protocoles d'analyse avec récupération de fraction. Sur les éléments du combustible irradié étudiés dans ces travaux (Nd, Eu, Gd, Sm), la détermination des rapports élémentaires U/Nd, U/Eu, U/Gd, U/Sm est requise à des incertitudes inférieures au %. La fabrication et la qualification de traceurs multiples est donc nécessaire afin de pouvoir déterminer en une seule injection les concentrations de ces quatre éléments. L'avantage de la dilution isotopique double ou multiple, en plus de minimiser les étapes de séparation et d'analyse en réalisant un seul mélange pour la détermination des concentrations d'un ou de plusieurs éléments, permet aussi de s'affranchir des étapes de pesées dans la mesure où les masses d'échantillon et de traceurs n'interviennent pas dans la détermination des rapports élémentaires. Cette approche qui avait été privilégiée dans le cas de la première publication en couplage LC-ICPMS Q dans le laboratoire [109] pourra être étendue pour des applications dans des combustibles irradiés. Ces traceurs pourront être réalisés en interne sur la base de poudres enrichies et de solutions traceurs fournis par des organismes de références (IRMM, NIST, CETAMA ..) et qualifiés par dilution isotopique inverse.

Nouvelles stratégies pour les étapes d'ajout de traceur

Jusqu'à présent l'étape d'ajout de traceur est réalisée en amont et le mélange échantillon-traceur est traité avec un protocole analytique comparable à celui de l'échantillon. La transposition de la séparation par électrophorèse capillaire sur des microsystèmes séparatifs pousse aussi à envisager pour la suite une étape intégrée sur la plateforme analytique. Ces stratégies peuvent s'inspirer de celles déjà développées dans la littérature pour la quantification d'espèces présentes en solution [141]. En effet la technique de dilution isotopique est aussi très largement employée dans le cadre d'applications environnementales, industrielles ou biochimiques notamment pour des études de spéciation. Dans ce cadre deux modes de traçage peuvent être utilisés : le traçage dit spécifique aux espèces à analyser et le traçage non spécifique. Dans le cas du traçage spécifique une quantité connue de la molécule marquée, de composition isotopique enrichie par rapport à celle de l'espèce à marquer, est

ajoutée à l'échantillon de préférence avant tout traitement chimique. Le traçage sur lequel peuvent s'inspirer les futurs développements est le cas du traçage non spécifique, où le traceur est l'élément enrichi qui peut être sous une forme chimique différente, et il est ajouté après la séparation des espèces et avant l'introduction dans l'ICPMS. Dans ce cas, le rapport isotopique de l'élément varie le long du pic d'éluion puisque le traceur enrichi est ajouté en continu post colonne. Pour obtenir la concentration des différentes espèces, les pics détectés sont normalisés par rapport au volume d'injection et le débit massique de la solution de traceur est calibré par rapport à un standard injecté en sortie de colonne (Figure 6.3)

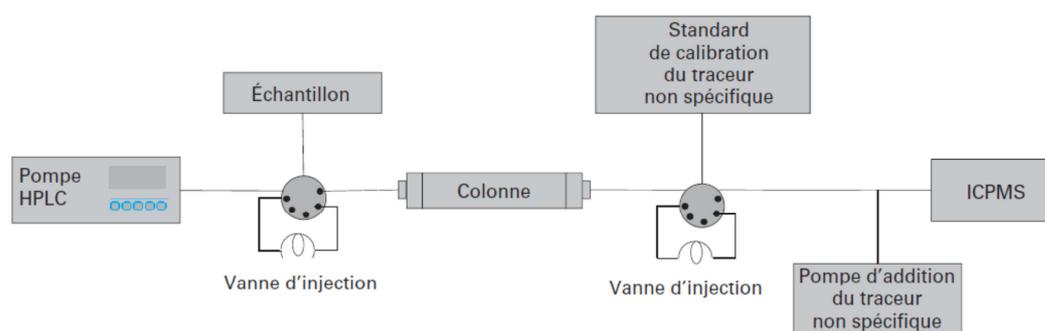


Figure 6.3. : Schéma instrumental typique d'un couplage LC-ICPMS pour la spéciation élémentaire par dilution isotopique en utilisant un traceur non spécifique. Tiré de Chartier et al. 2014 [6].

Ces stratégies d'ajout de traceurs peuvent être envisagées dans le cas des couplages LC et EC ICPMS MC et comparées aux approches conventionnelles. Pour mener ces développements les verrous analytiques doivent être étudiés les uns après les autres. Il est notamment nécessaire de parfaitement maîtriser les flux d'injections de traceurs et d'échantillons. Les technologies développées en microfluidique et l'évolution que l'on peut en attendre dans les prochaines années sont des pistes à explorer pour la mise en place de telles applications.

6.1.1.3. Potentialité de l'utilisation de différents types de détecteurs pour la mesure de faibles signaux

Jusqu'à présent pour les applications en couplage LC-ICPMS MC ou EC-ICPMS MC seules les cages de Faraday ont été utilisées comme détecteur. L'utilisation d'une cage de Faraday est aisée car elle ne nécessite aucun réglage spécifique et leur désavantage dans le cas de l'utilisation pour des signaux transitoires est aujourd'hui résolu par des méthodes de correction des différences des temps de réponses des amplificateurs [118,119]. L'introduction

des résistances 10^{12} et 10^{13} ohm permettent la mesure de courants d'ions entre 1×10^{-13} et 1×10^{-15} A et ont été utilisées dans le cadre du couplage EC-ICPMS MC pour la détermination des isotopes mineurs de l'uranium [126, 132]. Pour des courants d'ions compris entre 1×10^{-15} et 1×10^{-19} les multiplicateurs d'électrons implantés dans le bloc multicollecion de l'ICPMS MC peuvent être envisagés pour des applications en couplage. Le Neptune Plus du LANIE est équipé d'un multiplicateur d'électron en position axiale et de quatre multiplicateurs d'électrons en position basse par rapport au détecteur axial. Dans le cadre des développements réalisés lors de la thèse de Benoit Martelat la séparation U-Th mise en place en EC pourra être appliquée pour la datation de matériaux nucléaires avec la mesure des isotopes du Th et notamment le ^{230}Th sur multiplicateur d'électron. L'évaluation des facteurs de gains inter détecteurs pourra être faite sur la base d'un standard isotopique injecté au cours de la séparation grâce au montage expérimental mis en place. Ces nouveaux développements permettront l'application des couplages à des échantillons où certains isotopes sont présents en très faibles quantités.

6.1.2. Ouverture vers des études plus fondamentales

L'outil développé pour le couplage EC-ICPMS MC est aussi tout à fait en mesure de répondre à des questions plus fondamentales comme l'étude des fractionnements isotopiques ou l'étude de la spéciation des radionucléides et notamment des actinides, domaine où le besoin en terme de données thermodynamiques est important.

6.1.2.1. Etude des fractionnements isotopiques

Un des résultats les plus originaux de la thèse de Benoit Martelat est la mise en évidence de phénomènes de fractionnement isotopique induit par l'EC et pouvant s'expliquer par des différences de mobilités électrophorétiques entre chaque isotope d'un élément [122]. Si ce fractionnement a été détecté pour le Nd il l'a aussi été pour l'uranium à des amplitudes de l'ordre de quelques pour mille. Les fractionnements isotopiques des noyaux lourds et notamment de l'U sont aujourd'hui très étudiés grâce aux précisions que l'on peut obtenir aujourd'hui en ICPMS MC sur les dernières générations d'instruments (de l'ordre de 0,1 ‰). Des fractionnements de l'ordre de 0,5‰ ont été observés sur le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans des échantillons géologiques [142, 143] et plus récemment encore dans des échantillons biologiques [144]. Les mécanismes à l'origine des fractionnements isotopiques peuvent être

classés en deux type de fractionnement : le fractionnement dépendant de la masse où on distingue le fractionnement thermodynamique et le fractionnement cinétique [145], et le fractionnement indépendant de la masse où deux mécanismes ont été décrits dans la littérature, l'effet de déplacement de charge du noyau (NFS pour Nuclear Field Shield en anglais) [146, 147] et l'effet de spin ou effet magnétique (MIE pour Magnetic Isotope Effect en anglais). Dans le cas des fractionnements isotopique de l'uranium le mécanisme généralement invoqué pour le rapport $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ qui implique un isotope pair et impair est l'effet NFS [148-150] qui prend son origine de la différence d'énergie des états électroniques du niveau fondamental crée par les différences de taille et de forme du noyau. C'est le phénomène majoritaire du fractionnement isotopique des isotopes lourds [147, 151].

Dans le cas de l'électrophorèse capillaire ce sont des réactions chimiques en phase aqueuse qui sont mises en jeu et l'étude plus approfondie des fractionnements isotopiques observés pour l'U, et qui pourront aussi s'étendre aux isotopes du Pu et des actinides mineurs, pourront apporter des informations sur les mécanismes de fractionnement mis en jeu. Des expérimentations avec différents complexants sur des standards isotopiques pourront être envisagées.

6.1.2.1. Etude de la spéciation des actinides

Le travail de thèse de Benoit Martelat a fait la démonstration de la faisabilité du couplage EC-ICPMS MC pour la détermination isotopique de l'U et du Pu dans une nanogoutte de combustible irradié. Néanmoins nous nous sommes peu intéressés pour l'instant à l'identification des espèces formées et notamment aux évolutions des formes de pics du Pu observées lors des expérimentations réalisées sur le combustible irradié. L'outil développé nous permet d'avoir un accès à des études de spéciation des actinides et permettra l'acquisition de données thermodynamiques avec différents types de ligands. Il pourra aussi être particulièrement intéressant dans ces études d'identifier les espèces mais aussi de mesurer la composition isotopique de chaque espèce car il est fort probable que des différences peuvent être observées.

L'identification des espèces formées pourra s'appuyer sur le couplage de l'EC avec la spectrométrie de masse electrospray (ESI MS) puisque récemment le laboratoire a fait l'acquisition d'un instrument de ce type avec une source en boîte à gant et des études sur les actinides, et notamment le Pu, pourront être envisagées.

6.2. Vers de nouvelles applications en cellule de collision-réaction

L'Isoprobe a été le seul ICPMS MC jusqu'à maintenant à disposer d'une cellule de collision-réaction. Sa potentialité pour des applications nucléaires a été explorée pour des séparations d'éléments d'intérêt soit dans les combustibles irradiés soit dans des cibles de transmutation. Les développements sur des séparations possibles en cellule de collision-réaction afin de se substituer à des séparations chimiques avant la mesure se poursuivent. D'un point de vue instrumental on assiste aujourd'hui à un regain d'intérêt pour les cellules de collision-réaction dans la mesure où la haute résolution présente sur les ICPMS à secteur magnétique où les ICPMS MC ne permettent pas la résolution totale de toutes les interférences rencontrées pour des mesures isotopiques.

Ce regain d'intérêt s'est d'abord traduit par l'apparition sur le marché en 2012 des ICPMS à triple quadripôle avec le premier ICPMS MS commercialisé par la société Agilent et dénommé ICP-QQQ-MS 8800. La nouveauté de cet instrument, schématisé à la figure 6.4, consiste en la présence d'un premier quadripôle (Q1), entre le bloc de lentille et la cellule de collision-réaction octopolaire, qui agit comme un filtre en masse et permet la sélection de la masse d'intérêt.

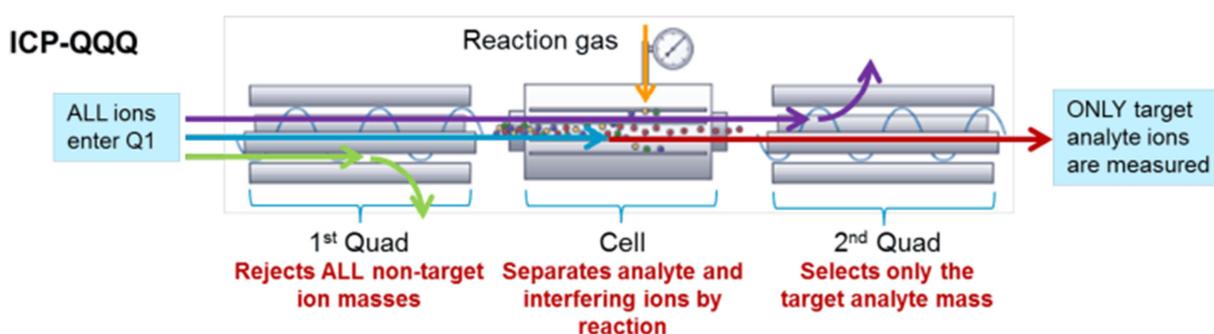


Figure 6.4. : Schéma de principe de l'ICP-QQQ-MS 8800 (Agilent)

Ce premier niveau de sélection engendre un contrôle des ions entrants dans la cellule de collision-réaction et augmente donc les performances des processus collisionnels et réactionnels mis en jeu. A la sortie de cette cellule un second quadripôle permet la sélection finale des ions d'intérêt. Cette première sélection avec Q1 permet de limiter les ions entrants dans la cellule et donc d'éviter la formation de réaction avec certains ions qui viendraient au final interférer avec l'élément d'intérêt. Un autre grand intérêt de cet instrument est la sensibilité en abondance dont la valeur est diminuée à des valeurs de 10^{-10} à 10^{-14} [152] et

présente des avantages pour la mesure isotopique du ^{236}U , isotope d'intérêt dans le nucléaire [153]. Une collaboration avec le laboratoire de Bruyère le Chatel est en cours pour la mesure isotopique des rapports $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans des échantillons environnementaux prélevés autour de la centrale de Fukushima.

Un sujet de post doc est en cours avec Silvia Diez Fernandez qui explore les potentialités de cet instrument nouvellement acquis au LANIE pour des applications en cellule de collision-réaction sur des radionucléides. L'intérêt premier est de mettre en évidence de nouvelles applications possibles en cellule de collision-réaction comme les platinoïdes ou sur des isotopes présents en très faibles quantités dans le combustible irradié (^{144}Ce , ..).

L'intérêt est grandissant puisque les constructeurs d'ICPMS MC proposent aujourd'hui depuis très récemment des ICPMS MC à cellule de collision-réaction, technologie qui fait suite à l'Isoprobe dont la commercialisation s'est arrêtée dans les années 2010. Un premier prototype a été conçu par la société ThermoFisher et les performances évaluées pour des applications en géosciences [154-156]. Cet instrument combine un quadripôle et une cellule de collision couplée à un ICPMS MC de type Neptune Plus (ThermoFisher). Récemment la société Nu Instrument vient de sortir très récemment un ICPMS MC à cellule de collision [157]. Cet instrument incorpore deux chemins possibles pour les ions comme illustré à la figure 6.5. Un premier chemin dit chemin de haute énergie (High Energy path) qui est caractéristique d'un ICPMS MC avec double focalisation des ions en énergie. Un deuxième chemin appelé chemin de basse énergie (Low Energy path) où les ions sont décélérés dans la cellule de collision-réaction avant introduction dans les secteurs électrostatiques et magnétiques. Ce deuxième chemin permet l'ajout de gaz de collision ou de réaction et la suppression de certaines interférences qui ne serait pas possible en haute résolution.

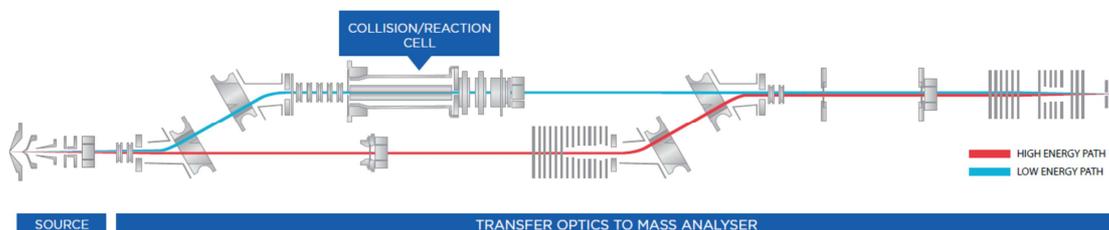


Figure 6.5. : Schéma de principe du Sapphire, ICPMS MC à cellule de collision-réaction récemment commercialisé par la société NuInstrument (UK).

Des premières communications sur les potentialités de cet instrument ont été présentées. La réapparition des ICPMS MC à cellule de collision-réaction avec des sensibilités et des performances analytiques supérieures à l'Isoprobe permettent d'envisager une continuité des recherches pour la mise en œuvre de procédures de séparation directe en cellule de collision-réaction dans des échantillons nucléaires. Un futur projet d'investissement sur un instrument de ce type équipé d'une boîte à gant est à l'étude aujourd'hui dans le laboratoire et fait partie de mes missions actuelles.

Les développements analytiques abordés dans ce manuscrit ont concerné des applications pour des échantillons nucléaires. Ils ont été guidés par la nécessité de réduire au maximum les temps d'analyse, les quantités d'éléments et les volumes de déchets liquides et solides. L'objectif d'**ouvrir** ces développements **vers d'autres applications** dans des domaines où l'outil isotopique est majeur, tel que les géosciences, l'environnement ou la biologie, guidera aussi mes **projets de recherche futurs**.

Références

- [1] Isnard H., Gariépy C. (2004) Sm-Nd, Lu-Hf and Pb-Pb signatures of gneisses and granitoids from the La Grande belt: extent of late Archean crustal recycling in the northeastern Superior Province, Canada, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1099-1113.
- [2] Olivo G. R., Isnard H., Williams-Jones A. E., Gariépy C. (2007) Pb isotope compositions of pyrite from the C quartz-tourmaline vein of the siscoe gold deposit Val d'Or, Quebec: Constraints on the origin and age of the gold mineralization, *Economic Geology* **102**, 137-146.
- [3] Gargaud M., Despois D., Parisot J.C. (2005) L'environnement de la Terre Primitive, Presses Universitaires de Bordeaux, 2^{ème} édition.
- [4] 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. (1995) Recent developments in inductively-coupled plasma magnetic-sector multiple collector mass-spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **146**, 21-33.
- [5] Turner P., Mills D.J., Schröder E., Lapitajas G., Jung G., Iacone L.A., Haydar D.A., Montaser A. Instrumentation for low and high resolution ICP-MS. In: Montaser A. (ed). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH (New York), 421-501. 1998.
- [6] Chartier F., Isnard H., Nonell A. (2014) Analyses isotopiques par spectrométrie de masse. Méthodes et applications. [P3740 v2] Techniques de l'Ingénieur
- [7] Langmuir I., Kingdon K.H. (1925) Termoionic effects caused by vapours of alkali metals, *Proceedings of the Royal Society of London A* **107**, 61-79.
- [8] Li C.F., Chen F.K., Li X.H. (2007) Precise isotopic measurements of sub-nanogram Nd of standard reference material by thermal ionization mass spectrometry using the NdO⁺ technique, *International Journal of Mass Spectrometry* **266**, 34-41.
- [9] Thirlwall M.F. (1991) High-Precision Multicollector isotopic analysis of low-levels of Nd as oxide, *Chemical Geology* **94**, 13-22.
- [10] Studier M.H., Moore L.P., Sloth E.N. (1962), Chemistry of Uranium In Surface Ionization Sources, *Journal of Physical Chemistry* **66**, 133-134.
- [11] Kraiem M., Mayer K., Gouder T., Seibert A., Wiss T., Hiernaut J.P., (2010) Filament chemistry of uranium in thermal ionisation mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25** 1138-1144.
- [12] Jakopic R., Richter S., Kuhn H., Benedik L., Pihlar B., Aregbe Y. (2009) Isotope ratio measurements of pg-size plutonium samples using TIMS in combination with "multiple ion counting" and filament carburization, *International Journal of Mass Spectrometry* **279**, 87-92.
- [13] Akishin P.A., Nikitin O.T., Panchenkov G.M. (1957) A new effective ionic emitter for the isotopic analyses of lead, *Geokhimiya* **5**, 425.
- [14] Cameron A.E., Smith D.H., Walker R.L. (1969) Mass Spectrometry of Nanogram-Size Samples of Lead, *Analytical Chemistry* **41**, 525-526.
- [15] Dodson M.H. (1963) A theoretical study of use of internal standards for precise isotopic analysis by surface ionization technique.1. General first-order algebraic solutions, *Journal of Scientific Instruments* **40**, 289-295.
- [16] Russell W.A., Papanastassiou D.A., Tombrello T.A. (1978) Ca isotope fractionation on earth and other solar-system materials, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1075-1090.
- [17] Dietz L.A., Paghugki C.F., Land G.A. (1962) Internal standard technique for precise abundance measurements in thermal ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry* **34**, 709-710.
- [18] Tanamizu M., Sohrin Y., Hirata T. (2013) Heavy element stable isotope ratios: analytical approaches and applications, *Analytical Bioanalytical Chemistry* **405**, 2771-2783.
- [19] Romkowski R., Franzini S., Koch L. (1987) Mass-Spectrometric analysis of sub-nanocurie samples of Uranium and Plutonium, in: 8th Annual ESARDA Symposium, Commission European Comm, London, pp. 12.

- [20] Richter S., Goldberg S.A. (2003) Improved techniques for high accuracy isotope ratio measurements of nuclear materials using thermal ionization mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* **229**, 181-197.
- [21] 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. (2011) Improvements in routine uranium isotope ratio measurements using the modified total evaporation method for multi-collector thermal ionization mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 550-564.
- [22] Fujitani T., Yamashita K., Numata M., Kanazawa N., Nakamura N. (2010) Measurement of chlorine stable isotopic composition by negative thermal ionization mass spectrometry using total evaporation technique, *Geochemical Journal* **44**, 241-246.
- [23] Foster G.L., Ni Y.Y., Haley B., Elliott T. (2006) Accurate and precise isotopic measurement of sub-nanogram sized samples of foraminiferal hosted boron by total evaporation NTIMS, *Chemical Geology* **230**, 161-174.
- [24] Dubois J.C., Retali G., Cesario J. (1992) Isotopic analysis of Rare-Earth elements by total vaporization of samples in Thermal Ionization Mass-Spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **120**, 163-177.
- [25] Isnard H., Brennetot R., Caussignac C., Caussignac N., Chartier F. (2005) Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS, *International Journal of Mass Spectrometry* **246**, 66-73.
- [26] Fisher C.M., McFarlane C.R.M., Hanchar J.M., Schmitz M.D., Sylvester P.J., Lam R., Longrich H.P. (2011) Sm-Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: methods and potential natural and synthetic reference materials, *Chemical Geology* **284**, 1-20.
- [27] Yang Y.H., Wu F.Y., Chu Z.Y., Xie L.W., Yang J.H. (2013) High precision simultaneous determination of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in Sm-Nd mixtures using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry and its comparison to isotope dilution analysis, *Spectrochimica Acta Part B* **79-80**, 82-87.
- [28] Halliday A.N., Lee D.C., Christensen J.N., Rehkämper M., Yi W., Luo X., Hall C.M., Ballentine C.J., Pettke T., Stirling C. (1998) Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry and paleoceanography, *Geochimica and Cosmochimica Acta* **62**, 919-940.
- [29] Walder A.J., Freedman P.A. (1992) Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic-sector mass analyzer with an inductively coupled plasma as an ion-source, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7**, 571-575.
- [30] Niu H., Houk R.S. (1996) Fundamental aspect of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* **51**, 779-815.
- [31] Ross B.S., Hieftje G.M. (1991) Alteration of the ion-optic lens configuration to eliminate mass-dependant matrix-interference effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochimica Acta* **46B**, 1263-1273.
- [32] Vance D., Thirlwall M. (2002) An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd isotopes, *Chemical Geology* **185**, 227-240.
- [33] Isnard H., Granet M., Caussignac C., Ducarme E., Nonell A., Tran B., Chartier F. (2009) Comparison of thermal ionization mass spectrometry and Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for cesium isotope ratio measurements, *Spectrochimica Acta Part B* **64**, 1280-1286.
- [34] Spent nuclear fuel assay data for isotopic validation. State-of-the-art Report. (2011) Nuclear Energy Agency, Nuclear Science, NEA/NSC/WPNC/DOC, 5, 95p.
- [35] Heumann K.G. (1992) Isotope dilution mass spectrometry, *Mass Spectrometry Review* **11**, 41-67.
- [36] Bedson P. (2002) Guidelines for achieving high accuracy in isotope dilution mass spectrometry (IDMS). Royal Society of Chemistry, Valid Analytical Measurement, 58p.
- [37] Chartier F., Aubert M., Pilier M. (1999) Determination of Am and Cm in spent fuels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry and isotope dilution thermal ionization mass spectrometry after separation by high-performance liquid chromatography, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **364**, 320-327.

- [38] Raut N.M., Jaison P.G., Aggarwal S.K. (2002) Comparative evaluation of three alpha-hydroxycarboxylic acids for the separation of lanthanides by dynamically modified reversed-phase high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A* **959**, 163-172
- [39] Pillon S., Sudreau F., Gaillard-Groleas G. (2006) Contribution of Phenix to the development of transmutation fuels and targets in sodium fast breeder reactors, *Nuclear Technology* **153**, 264-273.
- [40] Tommasi J., Dupont E., Marimbeau P. (2006) Analysis of sample experiments in Phenix for JEFF-3-0 nuclear data validation, *Nuclear Science and Engineering* **154**, 119-133.
- [41] Tommasi J., Nogurere G. (2008) Analysis of the PROFIL- and PROFIL-2 sample irradiation experiments in Phenix for JEFF-3-1 nuclear data validation, *Nuclear Science and Engineering* **160**, 232-241.
- [42] Ferlay G.; Dancausse J.P. ; Leveque, P., Eymard S., Carre D., Bienvenu P., Guy C., Gautier C., Isnard H., Goutelard F., Bourdot P., Boucher L., Bonnerot J.M. (2010) From the Phenix irradiation end to the analytical results: PROFIL R target destructive characterization. Conference: Actinides Conference Location: San Francisco, CA Date: JUL 12-17, 2009. ACTINIDES 2009 Book Series: *IOP Conference Series-Materials Science and Engineering*, **9**, Article Number: 012021. Edited by: Rao, L; Tobin, JG; Shuh, DK.
- [43] Quidelleur S., Granet M., Laszak I., Isnard H., Pons-Branchu E., Brennetot R., Caussignac C. (2009) One step U-Pu-Cs-Ln-steel separation using TRU preconditioned extraction resins from Eichrom for application on transmutation targets, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **280**, 507-517.
- [44] Pommé S. (2015) The uncertainty of the half-life, *Metrologia* **52**, 551-565.
- [45] Begemann F., Ludwig K.R., Lugmair G.W., Min K., Nyquist L.E., Patchett P.J., Renne P.R., Shih C.Y., Villa I.M., Walker R.J. (2001) Call for an improved set of decay constants for geochronological use, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 111-121.
- [46] Gueguen F., Isnard H., Kossert K., Bresson C., Caussignac C., Stadelmann G., Nonell A., Mialle S., Chartier F. (2014) Purification of a Ho-166m solution by successive high-performance liquid chromatography and gravitational chromatography for half-life determination, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **302**, 289-295.
- [47] Kossert K., Altizoglou T., Auerbach P., Bé M.M., Bobin C., Cassette P., García-Toraño E., Grigaut-Desbrosses H., Isnard H., Lourenço V., Nähle O., Paepen J., Peyrés V., Pommé S., Rozkov A., Sanchez-Cabezudo A.I. , Sochorová J., Thiam C., Van Ammel R. (2014) Results of the EURAMET.RI(II)-K2.Ho-166m activity comparison, *Metrologia* **51**, Article number 06021.
- [48] Chartier F., Isnard H., Degros J. P., Faure A. L., Frechou C. (2008) Application of the isotope dilution technique for Zr-93 determination in an irradiated cladding material by multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* **270**, 127-133.
- [49] Isnard H., Nonell A., Marie M., Chartier F. (2016) Accurate measurements of I-129 concentration by isotope dilution using MC-ICPMS for half-life determination, *Radiochimica Acta* **104**, 131-139.
- [50] Steinberg E.P., Glendenin L.E. (1950) A long half-lived zirconium activity in fission, *Physical Review* **78**, 624.
- [51] ANL 4833 (1952) Argonne National Laboratory, quarterly report.
- [52] ANL 5000 (1953) Argonne National Laboratory, quarterly report.
- [53] Nuclear data Sheet (1997) vol 80 (1).
- [54] Cassette P., Chartier F., Isnard H., Fréchou C., Laszak I., Degros J. P., Bé M. M., Lépy M. C., and Tartes I. (2010) Determination of ⁹³Zr decay scheme and half-life, *Applied Radiation and Isotopes* **68**, 122-130.
- [55] Flynn K.F., Glendenin L.E., Steinberg E.P. (1965) Half-life determination by direct decay, *Nuclear Science and Engineering* **22**, 416.
- [56] Reynolds S.A., Emery J.F., Wyatt E.I. (1968) Half-lives of radionuclides- III, *Nuclear Science and Engineering* **32**, 46.
- [57] He M. Shen H., Shi G., Yin X., Tian W., Jiang S. (2009) Half-life of ¹⁵¹Sm remeasured, *Physical Review* **C80**, 064305.
- [58] Be M.M., Isnard H., Cassette P., Mougeot X., Lourenço V., Altizoglou T., Pommé S., Rožkov A., Auerbach P., Sochorová J., Dziel T., Dersch R., Kossert K., Nähle O., Krivošík M., Ometáková J.,

- Stadelmann G., Nonell A., Chartier F. (2015) Determination of the Sm-151 half-life, *Radiochimica Acta* **103**, 619-626.
- [59] Katcoff S., Schaeffer O.A., Hastings J.M. (1951) Half-life of ^{129}I and the age of the elements, *Physical Review* **82**, pp. 688-690.
- [60] Chechev V.P., Sergeev V.O. (2004) Estimating the decay and radiation characteristics of ^{129}I , *Measurement Techniques* **47**, 402-406.
- [61] Garcia-Torano E., Altitzoglou T., Auerbach P., Bé M.M., Bobin C., Cassette P., Chartier F., Dersch R., Fernandez M., Isnard H., Kossert K., Lourenço V., Nähle O., Nonell A., Peyrés V., Pommé S., Rozkov A., Sanchez-Cabezudo A., Sochorova J. (2018) The half-life of ^{129}I , *Applied radiation and Isotopes*. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.06.007>
- [62] Kuhry J.G., Bontems G. (1973) Période de ^{129}I et section efficace de la réaction $^{129}\text{I}(n, 2n)^{128}\text{I}$ pour des neutrons de 14.5 MeV, *Radiochimica Radioanalytical Letters* **15**, 29-32.
- [63] Emery J.F., Reynolds S.A., Wyatt E.I., Gleason G.I. (1972) Half-lives of radionuclides, *Nuclear Science and Engineering* **48**, 319-323.
- [64] Nottoli E., Bienvenu P., Labet A., Bourlès D., Arnold M., Bertaux M. (2014) Accurate determination of ^{129}I concentrations and $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ ratios in spent nuclear resins by Accelerator Mass Spectrometry, *Applied Radiation and Isotopes* **86**, 90-96
- [65] Handl J. (1996) Concentrations of ^{129}I in the Biosphere, *Radiochimica Acta* **72**, 33 - 38.
- [66] Muramatsu Y., Yoshida S., Fehn U., Amachi S., Ohmomo Y. (2004) Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment, *Journal of Environmental Radioactivity* **74**, 221-232
- [67] Muramatsu Y., Yoshida S. (1995) Determination of ^{129}I and ^{127}I in environmental samples by neutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **197**, 149-159.
- [68] Fehn U., Peters K.E., Tullai-Fitzpatrick S., Kubik P.W., Sharma P., Teng R.T.D., Gove H.E., Elmore D. (1992) ^{129}I and ^{36}Cl concentrations in waters of the eastern Clear Lake Area, California: residence times and source ages of hydrothermal fluids, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 2069-2079.
- [69] Mathieu L., Heuer D., Brissot R., Le Brun C., Liatard E., Loiseaux J.M., Méplan O., Merle-Lucotte E., Nuttin A., Wilson J. (2006) The thorium molten salt reactor: Moving on from the MSBR, *Progress in Nuclear Energy*, **48**, 664-679
- [70] Bringer O., Isnard H., Aïmahamid I., Chartier F., Letourneau A. (2008) Th-232, Pa-233, and U-234 capture cross-section measurements in moderated neutron flux, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Sect. A* **591**, 510-516.
- [71] Salvatores M., Zaetta A., Girard C., Delpech M., Tommasi J. (1995) Nuclear waste transmutation, *Applied Radiation and Isotopes* **46**, 681-687.
- [72] Marie F., Letourneau A., Fioni, G., Deruelle, O., Veyssiere, C., Faust H., Mutti, P., AlMahamid, I., Muhammad B. (2006) Thermal neutron capture cross-section measurements of Am-243 and Pu-242 using the new mini-INCA alpha- and gamma-spectroscopy station, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A* **556**, 547-555.
- [73] Gourgiotis A., Isnard H., Aubert M., Dupont E., AlMahamid I., Tiang G., Rao L., Lukens W., Cassette P., Panebianco S., Letourneau A., Chartier F. (2010) Accurate determination of Curium and Californium isotopic ratios by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry (ICP-QMS) in ^{248}Cm samples for transmutation studies, *International Journal of Mass Spectrometry* **291**, 101-107.
- [74] Gourgiotis A., Isnard H., Nonell A., Aubert M., Stadelmann G., Dupont E., AlMahamid I., Tiang G., Rao L., Lukens, W., Cassette P., Panebianco S., Letourneau A., Chartier F. (2013) Bk and Cf chromatographic separation and Bk-249/Cm-248 and Cf-249/Cm-248 elemental ratios determination by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry, *Talanta* **106**, 39-44.
- [75] Boulyga S., Konegger-Kappel S., Richter S., Sangély L. (2015) Mass spectrometric analysis for nuclear safeguards, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30**, 1469-1489.
- [76] International target values 2010 for measurement uncertainties in safeguards nuclear materials, STR-368, IAEA, Vienna, November 2010.
- [77] GUM, ISO, Guide of the Expression of Uncertainty in Measurements (1995), ISBN 92-67-10188-9, CP56, CH1211 Geneve 20, Switzerland.

- [78] Tanner S., Baranov V., Bandura D. (2002) Review : reaction cells and collision cells for ICP-MS : a tutorial review, *Spectrochimica Acta part B* **57**, 1361-1452.
- [79] Böhme D.K. (2000) Experimental studies of positive ion chemistry with flow-tube mass spectrometry: birth, evolution, and achievements in the 20th century, *International Journal of Mass Spectrometry*, **200**, 97-136.
- [80] Guilbaud R., Ellam, R.M., Butler I.B., Gallagher, V., Keefe, K. (2010) A procedural development for the analysis of Fe-56/54 and Fe-57/54 isotope ratios with new generation IsoProbe MC-ICP-MS, *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry* **25**, 1598-1604.
- [81] Li W., Beard B.L., Lie S. (2016) Precise measurement of stable potassium isotope ratios using a single focusing collision cell multi-collector ICP-MS, *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry* **31**, 1023-1029.
- [82] ShaoY., Yang G., Tazoe H., Ma L., Yamada M., Xu D. (2018) A review of measurement methodologies and their applications to environmental ^{90}Sr , *Journal of Environmental Radioactivity* **192**, 321-333.
- [83] Vonderheide A.P., Zoriy M.V., Izmer A.V., Pickhardt C., Caruso J.A., Ostapczuk P., Hille R., Becker J.S. (2004) Determination of Sr-90 at ultratrace levels in urine by ICP-MS, *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry* **19**, 675-680.
- [84] Bandura D.R., Baranov V.I., Tanner S.D. (2001) Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices for resolving isobaric interferences in ICP-MS, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370**, 454-470.
- [85] Anicich V.G. (1993) A survey of biomolecular ion-molecule reactions for use in modeling the chemistry of planetary atmospheres, cometary comae and interstellar clouds, *Astrophysical Journal*, Supp. Ser. **84**, 215-315.
- [86] Koyanagi G.K., Caraiman D., Blagojevic V., Böhme D.K. (2002) Gas-phase reactions of transition metal ions with molecular oxygen: room-temperature kinetics and periodicities in reactivity, *Journal of Physical Chemistry A* **106**, 4581-4590.
- [87] Koyanagi G.K., Böhme D.K., Bandura D.R. (2005) Collision and reaction cells, in: S.M. Nelms (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*, Oxford, pp. 336-384.
- [88] Isnard H., Aubert M., Blanchet P., Brennetot R., Chartier F., Geertsens V., Manuguerra F. (2006) Determination of $^{90}\text{Sr} / ^{238}\text{U}$ ratio by double isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometer with multiple collection in spent nuclear fuel samples with in situ $^{90}\text{Sr} / ^{90}\text{Zr}$ separation in a collision-reaction cell, *Spectrochimica Acta Part B* **61**, 150-156.
- [89] Guéguen F., Nonell A., Granet M., Favre G., Isnard H., and Chartier F. (2010) Eu isotopic measurements with in situ Eu/Gd/Sm separation using O_2 as a reactant gas in collision/reaction cell based MC-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**, 201-205.
- [90] Moureau J., Granet M., Chartier F., Favre G., Isnard H., Nonell, A. (2008) High accuracy measurements of Mo isotopes by MC-ICPMS with in situ Mo/Zr separation using N_2O in a collision reaction cell, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 1538-1544.
- [91] Granet M., Nonell A., Favre G., Chartier F., Isnard H., Moureau J., Caussignac C., Tran B. (2008) Cs-Ba separation using N_2O as a reactant gas in a Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer collision-reaction cell: Application to the measurements of Cs isotopes in spent nuclear fuel samples. *Spectrochimica Acta Part B* **63**, 1309-1314.
- [92] Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G. (1988) Gas-phase ion and neutral thermochemistry, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **17**, 1-861.
- [93] Sievers M.R., Armentrout P.B. (1999) Oxidation of CO and reduction of CO_2 by gas phase Zr^+ , ZrO^+ and ZrO_2^+ , *International Journal of Mass Spectrometry* **185**, 117-129.
- [94] Sievers M.R., Armentrout P. B. (1998) Reactions of CO and CO_2 with gas-phase Mo^+ , MoO^+ , MoO_2^+ , *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 10754-10762.
- [95] Sievers M.R., Chen Y.M., Armentrout P.B. (1996) Metal oxide and carbide thermochemistry of Y^+ , Zr^+ , Nb^+ and Mo^+ , *Journal of Chemical Physics* **105**, 6322-6333.
- [96] Lavrov V.V., Blagojevic V., Koyanagi G.K., Orlova G., Bohme D.K. (2004) Gas-phase oxidation and nitration of first-, second-, and third-row atomic cations in reactions with nitrous oxide: Periodicities in reactivity *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 5610-5624.
- [97] Su T., Chesnavich W.J. (1982) Parametrization of the ion-polar molecule collision rate-constant by trajectory calculations *Journal of Chemical Physics* **76**, 5183-5185.

- [98] Gourgiotis A., Granet M., Isnard H., Nonell A., Gautier C., Stadelmann G., Aubert M., Durand D., Legand S., Chartier F. (2010) Simultaneous uranium/plutonium separation and direct isotope ratio measurements by using CO₂ as the gas in a collision/reaction cell based MC-ICPMS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**, 1939-1945.
- [99] Mialle S. (2011) Développements analytiques en spectrométrie de masse à thermo-ionisation pour l'analyse isotopique de faibles quantités. Thèse, Université de Toulouse III.
- [100] Wakaki S., Shibata S., Tanaka T. (2007) Isotope ratio measurements of trace Nd by the total evaporation normalization (TEN) method in Thermal Ionisation Mass Spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* **264**, 157-163.
- [101] Mialle S., Quemet A., Ponvienne A., Gourgiotis A., Aubert M., Isnard H., Chartier F. (2012) The use of total evaporation method using Channeltron electron multipliers by thermal ionization mass spectrometry for europium isotope ratio measurements on picogram sample amounts, *International Journal of Mass Spectrometry* **309**, 141-147.
- [102] Ilina S., Viers J., Lapitsky S.A., Mialle S., Mavromatis V., Chmeleff J., Brunet P., Alekhin Y.V., Isnard H., Pokrovsky O.S. (2013) Stable (Cu, Mg) and radiogenic (Sr, Nd) isotope fractionation in colloids of boreal organic-rich waters. *Chemical Geology* **342**, 63-75.
- [103] Koornneef J.M., Bouman C., Schwieters J.B., Davies G.R. (2013) Use of 10¹² ohm current amplifiers in Sr and Nd isotope analyses by TIMS for application to sub-nanogram samples, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **28**, 749-754.
- [104] Koornneef J.M., Bouman C., Schwieters J.B., Davies G.R. (2014) Measurement of small ion beams by thermal ionization mass spectrometry using new 10¹³ ohm resistors, *Analytica Chimica Acta* **819**, 49-55.
- [105] Isnard H., Aubert M., Nonell A., Chartier F. (2016) Use of 10¹² and 10¹³ ohm resistor amplifiers for uranium isotopic measurements by TIMS and MC-ICPMS, Goldschmidt 2016 – 26 juin-01 juillet 2016 – Yokohama, Japon
- [106] Isnard H., Aubert M., Nonell A., Chartier F. (2016) Potentialité des amplificateurs à résistances 10¹² et 10¹³ ohm pour la mesure des isotopes mineurs (²³⁴U et ²³⁶U) par TIMS et ICPMS MC, Spectratom 2016 – 24-27 mai 2016 – Pau, France
- [107] Günther-Leopold I., Kobler Waldis J., Wernli B., Kopajtic Z. (2005) Measurement of plutonium isotope ratios in nuclear fuel samples by HPLC-MC-ICP-MS, *International Journal of Mass Spectrometry* **242**, 197-202.
- [108] Günther-Leopold I., Kivel N., Kobler Waldis J., Wernli B. (2008) Characterization of nuclear fuels by ICP mass-spectrometric techniques, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **390**, 503-510.
- [109] Bourgeois M., Isnard H., Gourgiotis A., Stadelmann G., Gautier C., Mialle S., Nonell A., Chartier F. (2011) Sm isotope composition and Sm/Eu ratio determination in an irradiated Eu-153 sample by ion exchange chromatography-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry combined with double spike isotope dilution technique, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 1660-1666.
- [110] Gautier C., Bourgeois M., Isnard H., Nonell A., Stadelmann G., Goutelard F. (2011) Development of cadmium/silver/palladium separation by ion chromatography with quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry detection for off-line cadmium isotopic measurements, *Journal of Chromatography* **1218**, 5241-5247.
- [111] Laborda F., Medrano J., Castillo J.R. (2000) Data acquisition of transient signals in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chimica Acta* **407**, 301-309.
- [112] Günther-Leopold I., Wernli B., Kopajtic Z., Günter D. (2004) Measurement of isotope ratios on transient signals by MC-ICP-MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **378**, 241-249.
- [113] Tanner M., Günther D. (2009) Short transient signals, a challenge for inductively coupled plasma mass spectrometry, a review, *Analytica Chimica Acta* **633**, 19-28.
- [114] Wehmeier S., Ellam R., Feldmann J. (2003) Isotope ratio determination of antimony from the transient signal of trimethylstibine by GC-MC-ICP-MS and GC-ICP-TOF-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 1001-1007.
- [115] Krupp E.M., Donard O.F.X. (2005) Isotope ratios on transient signals with GC-MC-ICP-MS, *International Journal of Mass Spectrometry* **242**, 233-242.
- [116] Gourgiotis A., Beraïl S., Louvat P., Isnard H., Moureau J., Nonell A., Manhes G., Birck J.L., Gaillardet J., Peycheran C., Chartier F., Donard O. (2014) Method for isotope ratio drift correction by

internal amplifier signal synchronization in MC-ICPMS transient signals, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **29**, 1607-1617.

[117] Gueguen F., Isnard H., Nonell A., Vio L., Vercoeur T., Chartier F. (2015). Neodymium isotope ratio measurements by LC-MC-ICPMS for nuclear applications: investigation of isotopic fractionation and mass bias correction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30**, 443-452.

[118] Gourgiotis A., Manhès G., Louvat P., Moureau J., Gaillardet J. (2015) Transient signal isotope analysis: validation of the method for isotope signal synchronization with the determination of amplifier first-order time constants, *Rapid Communication Mass Spectrometry* **29**, 1617-1622.

[119] Craig G., Bouman C., Lloyd N., Trinquier A., Schwieters J.B. (2017) Dynamic time correction for high precision isotope ratio measurements, *Technical note Thermo Fisher Scientific* N° 30396

[120] Wakaki S., Tanaka T. (2005) Stable isotope analysis of Nd by double spike thermal ionization mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* **323-324**, 45-54.

[121] Gourgiotis A., Manhès G., Martelat B., Isnard H. (2017) Deconvolution of the isotopic drift in LC-MC-ICPMS coupling: a new tool for studying isotope fractionation induced by sample introduction techniques, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **32**, 1428-1434.

[122] Martelat B., Vio L., Isnard H., Simonet J., Cornet T., Nonell A., Chartier F. (2017) Neodymium isotope ratio measurements by CE-MC-ICPMS: investigation of isotopic fractionation and evaluation of analytical performances, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **32**, 2271-2280.

[123] Kamencev M.N., Yakimova N., Moskvina I., Kuchumova K.T., Malinina Y. (2016) Fast isotopic separation of ^{10}B and ^{11}B boric acid by capillary electrophoresis, *Electrophoresis* **37**, 3017-3019.

[124] Kamencev M.N., Yakimova N., Moskvina I., Kuchumova K.T., Malinina Y. (2015) Isotopic separation of lithium ions by capillary zone electrophoresis, *Electrophoresis* **36**, 3014-3017.

[125] Lucy C.A., McDonald T.L. (1995) Separation of Chloride isotopes by capillary electrophoresis based on the effect on ion mobility, *Analytical Chemistry* **67**, 1074-1078.

[126] Martelat B. (2017) Développement d'une méthode électrophorétique de séparation de l'uranium, du plutonium et des lanthanides et couplage avec un ICPMS-MC pour l'acquisition de rapports isotopiques. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris Centre.

[127] Epov V.N., Berail S., Jimenez-Moreno M., Perrot V., Pecheyran C., Amouroux D., Donard O.F.X. (2012) Approach to measure isotopic ratios in species using multicollector-ICPMS coupled with chromatography, *Analytical Chemistry* **82**, 5652-5662.

[128] Fietzke J., Liebetrau V., Günther D., Gürz K., Hametner K., Zumholz K., Hansteen T.H., Eisenhauer A. (2008) An alternative data acquisition and evaluation strategy for improved isotope ratio precision using LA-MC-ICP-MS applied to stable and radiogenic strontium isotopes in carbonates, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 955-961.

[129] Claverie F., Hubert A., Berail S., Donard O.F.X., Pointurier F., Pecheyran C. (2016) Improving precision and accuracy of isotope ratios for short transient laser ablation-multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry signals: application to micrometer-size uranium particles, *Analytical Chemistry* **88**, 4375-4382.

[130] Albarède F., Telouk P., Blichet-Toft J., Boyet M., Agranier A., Nelson B. (2004) Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS, *Geochimica and Cosmochimica Acta* **68**, 2725-2744.

[131] Vio L., Martelat B., Isnard H., Nonell A., Chartier F. (2017) Multi-elemental Nd, Sm, Eu, Gd isotope ratio measurements by stop-flow isotachopheresis coupled to MC-ICPMS, *Talanta* **176**, 582-588.

[132] Martelat B., Isnard H., Vio L., Dupuis E., Cornet T., Nonell A., Chartier F. (2018) Precise U and Pu isotope ratio measurements in nuclear samples by hyphenating capillary electrophoresis and MC-ICPMS, *Analytical Chemistry* **90**, 8622-8628.

[133] Rodriguez-Gonzalez P., Epov V., Pecheyran C., Amouroux D., Donard O.F.X. (2012) Species-specific stable isotope analysis by the hyphenation of chromatographic techniques with MC-ICPMS, *Mass Spectrometry Review*, **31**, 504-521.

[134] Gueguen F., Nonell A., Isnard H., Vio L., Chartier F. (2017) Multi-elemental Gd, Eu, Sm, Nd isotope ratio measurements by liquid chromatography coupled to MC-ICPMS with variable Faraday cup configurations during elution, *Talanta* **162**, 278-284.

- [135] Vio L. (2010) Développement d'une plateforme analytique jetable basée sur l'isotachophorèse pour la séparation et la caractérisation isotopique des lanthanides. Thèse Université Claude Bernard-Lyon I.
- [136] Vio L., Cretier G., Chartier F., Geertsen V., Gourgiotis A., Isnard H., Rocca J.L. (2012) Separation and analysis of lanthanides by isotachophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta* **99**, 586-593.
- [137] Vio L., Cretier G., Chartier F., Geertsen V., Gourgiotis A., Isnard H., Morin P., Rocca J.L. (2012) Coupling between chip based isotachophoresis and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for separation and measurement of lanthanides, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**, 850-856.
- [138] Vio L., Chartier F., Nonell A., Isnard H. (2014) Mesure isotopique multiélémentaire par couplage direct d'une technique d'isotachophorèse multi-cycles et d'une technique de spectrométrie de masse. *Brevet N° d'enregistrement 14/63134*, 22/12/2014.
- [139] Manz A., Graber N., Widmer H.M. (1990) Miniaturized total chemical-analysis systems-A novel concept for chemical sensing, *Sensor and Actuators B-Chemical* **1**, 244-248.
- [140] Chartier F. (2013) La chimie analytique verte [CHV1010] Technique de l'ingénieur
- [141] Rodriguez-Gonzalez P., Marchante-Gayon J.M., Garcia Alonso J.I., Sanz-Medel A. (2005) Isotope dilution analysis for elemental speciation : a tutorial review, *Spectrochimica Acta Part B* **60**, 151-207.
- [142] Hiess J., Condon D.J., McLean N., Noble S.R. (2012) $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ systematics in terrestrial uranium-bearing minerals, *Science* **335**, 1610-1614.
- [143] Stirling C.H. (2012) Geochemistry. Keeping time with Earth's heaviest element, *Science* **335**, 1585, 1586.
- [144] Paredes E., Avazeri E., Malard V., Vidaud C., Reiller P.E., Ortega R., Nonell A., Isnard H., Chartier F., Bresson C. (2016) Evidence of isotopic fractionation of natural uranium in cultured human cells, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 14007-14012.
- [145] Bigeleisen J., Mayer M.G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotope exchange reactions, *The Journal of Chemical Physics* **15**, 261-267.
- [146] Bigeleisen J. (1996) Nuclear size and shape effects in chemical reaction. Isotope chemistry of the heavy elements, *Journal of the American Chemical Society* **118**, 3676-3680.
- [147] Schauble E.A. (2007) Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements, *Geochimica and Cosmochimica Acta* **71**, 2170-2189.
- [148] Bopp C.J., Lundstrom C.C., Johnson T.M., Glessner J.J.G. (2009) Variation in $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in uranium ore deposits: isotopic signatures of the U reduction process ?, *Geology* **37**, 611-614.
- [149] Murphy M.J., Stirling C.H., Kaltenbach A., Turner S.P., Shaefer B.F. (2014) Fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ by reduction during low temperature uranium mineralisation processes, *Earth and Planetary Science Letters* **388**, 306-317.
- [150] Weyer et al. (2008) Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, *Geochimica and Cosmochimica Acta* **72**, 345-359.
- [151] Wiederhold J.G. (2015) Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry, *Environmental Science and Technology* **49**, 2606-2624.
- [152] Bolea-Fernandez E., Balcaen L., Resano M., Vanhaecke F. (2017) Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **32**, 1660-1679.
- [153] Tanimizu M., Sugiyama N., Ponzevera E., Bayon G. (2013) Determination of ultra-low $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios by tandem quadrupole ICP-MS/MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **32**, 1660-1679.
- [154] Elliott T., Wehrs H., Coath C., Lewis J., Schwieters J. (2015) Collision cell MC-ICPMS, *Goldschmitt Abstracts*, Prague 2015.
- [155] Lewis J., Coath C.D., Wehrs H., Schwieters J., Elliott T. (2017) Tales of chasing tails: Pushing the limit of abundance sensitivity using the collision cell MC-ICPMS, Proteus, *Goldschmitt Abstracts*, Paris 2017.

- [156] Arnquist I., Eiden G., Lewis J., Coath C., Wehrs H., Schwieters J., Elliott T. (2018) The right tool for the I-129 job: can triple quadrupole ICPMS or collision cell MC-ICPMS (Proteus) address limitations of AMS and TIMS ?, *Goldschmitt Abstracts*, Boston 2018.
- [157] Zhao Y., Ryabov S., Moore R., Rehkämper M. (2018) Precise and accurate strontium determination of natural samples with the Nu Sapphire collision cell MC-ICPMS, *Goldschmitt Abstracts*, Boston 2018.

CV détaillé

ISNARD Hélène

44 ans, née le 05 février 1974 à Grasse (06)

CEA, Centre de Saclay, Gif sur Yvette

+33 (0)1 69 08 80 79

helene.isnard@cea.fr

Formation

1998/2002 : PhD Ressource Minérale à l'Université du Québec à Chicoutimi, spécialité en géochimie isotopique. « Application des traceurs isotopiques Pb-Pb, Sm-Nd et Lu-Hf à la compréhension de l'histoire archéenne du bouclier Canadien et à la formation de la croûte continentale » (direction : C. Gariépy, UQAM)

1995/1996 : DEA sciences de la Terre, Structure et Evolution de la lithosphère (Université de Montpellier). Mémoire de recherche : « Datation par la méthode U-Pb sur monazites des granites du Mont Lozère et de l'est de la Margeride (Iaccolites de Chambon le Château et de St Christophe d'Allier : contribution à l'histoire post-tectonique du Massif Central Français ».

1994/1995 : Maîtrise en Sciences de la Terre (Université de Nice). Mémoire « Le gisement d'uranium du bassin permien de Lodève : les zircons des cinérites-repères, traceur du magmatisme finihercyien ».

1993/1994 : Licence en Sciences de la Terre (Université de Nice)

1992/1993 : Deug en Sciences de la Terre (Université de Nice)

Parcours professionnel et activités d'enseignements

2003-2018 : Ingénieur de Recherche au Laboratoire d'Analyse Nucléaire Isotopique et Élémentaire au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA Saclay, DEN/DPC/SECR/LANIE), en charge du développement analytique par des techniques de spectrométrie de masse (TIMS et ICPMS MC) pour des mesures de matériaux irradiés. Expert sénior CEA en Chimie Analytique

- **Activités R&D** dans le domaine de l'analyse isotopique de haute précision
 - o **Développement analytiques** : protocoles d'analyse par TIMS et ICPMS MC sur une large gamme d'éléments (Li, B, lanthanides, Sr, I, Cs, U, Pu, Am, Cm, Bk, Cf...)
Méthodes de couplage avec l'ICPMS (couplage électrophorèse capillaire - ICPMS et chromatographie liquide - ICPMS)
Développement de nouveaux protocoles de purification chimique en chromatographie liquide
 - o **Vérification et validation des résultats d'analyse** : évaluation des incertitudes
 - o **Acquisition et installation** de spectromètres de masse
 - o **Veille** technologique et **rédaction** d'articles
 - o **Encadrement** d'étudiants
- **Responsabilité sur des projets du laboratoire qui concernent** le domaine de l'analyse isotopique, notamment

- **Accréditation du laboratoire au réseau NWAL (Network of Analytical Laboratories) de l'AIEA** pour l'analyse de matériaux U et Pu: Participation annuelle depuis 2003 aux meetings organisés par l'Agence
- **Responsable du groupe de travail PROFIL** entre 2011 et 2015 concernant l'étude de cibles de transmutation irradiées dans le réacteur Phénix à Marcoule
Définition des objectifs annuels avec les différentes équipes impliquées et restitution au chef de projet
- **Projet EURAMET** entre 2012 et 2014 : projet européen financé par le LNE pour la détermination des périodes radioactives de ^{129}I , du ^{151}Sm et de $^{166\text{m}}\text{Ho}$. Collaborations avec le LNHB, CIEMAT, PTB, IRMM.

Activité d'enseignement 2003-2018:

- Cours et TP Master ICE (Interaction Climat Environnement, Université de Versailles St Quentin) TIMS et ICPMS MC.
- TP Master Radiochimie (Paris Sud) TIMS et ICPMS MC (20 heures/an).
- Cours, TP et TD Master Chimie Paris MNE (Master of Nuclear Energy): Mesures isotopiques dans le domaine du nucléaire : techniques analytiques et applications pour le cycle du combustible
- Intervenant INSTN (Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires), (30 heures/an)
 - ICP-MS et ICP-AES : application à l'analyse dans le domaine du nucléaire
 - Analyse isotopique de précision par spectrométrie de masse

Encadrements

THESES :

Oct 2008 –Oct 2011: Sébastien Mialle

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

Oct 2014 –Oct 2017: Benoît Martelat

« Développement d'un microsystème séparatif basé sur l'isotachophorèse couplé à un spectromètre de masse à source plasma à multicollecion pour l'analyse isotopique et élémentaire de combustibles irradiés ».

Oct 2017 –Oct 2020: Erwan Dupuis

« Développement d'un microsystème séparatif couplé à un spectromètre de masse à source plasma multicollecteur (ICPMS MC) pour la détermination des compositions isotopiques et élémentaires de l'U et du Pu ».

POST DOCS ET CDD :

Juin 2006 –Sept 2008: Anthony Nonell

" Développements analytiques pour des mesures isotopiques de cibles de transmutation ».

Sept 2007 –Sept 2009: Mathieu Granet

" Développements analytiques pour des séparations directes en cellules de collision-réaction d'un ICPMS MC ».

Oct 2008 –Oct 2010: Alkiviadis Gourgiotis

" Développements analytiques en couplage chromatographie liquide – ICPMS et pour des séparations en cellule de collision réaction d'un ICPMS MC».

Juil 2012 –Juil 2014: Florence Guéguen

" Développements analytiques en couplage chromatographie liquide – ICPMS MC».

Mai 2017 –Novembre 2018: Silvia Diez Fernandez

" Développements analytiques en cellule de collision en ICPMS MS».

STAGES :

Avr 2004 –Août 2004: Florent Manuguerra (Maitrise Chimie, Université Orsay)

" Analyses des isotopes du strontium dans des combustibles irradiés: comparaison entre la spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS) et la spectrométrie de masse à plasma induit et multicollection (ICP-MS-MC) ».

Fév 2005 - Juil 2005 : Anne Laure Faure (Ingénieur 3^{ème} année Chimie Paris)

"Etude de séparations en cellule de collision-réaction pour des mesures en ICPMS MC."

Fév 2006 - Juin 2006 : Marines Costes (Ingénieur 3^{ème} année Chimie Paris)

"Les cibles de transmutation de l'argent : techniques séparatives et analyse isotopique"

Mars 2007 - Sept 2007 : Julien Moureau (Master II Université de Rennes)

"Etude des compositions isotopiques de haute précision du Mo par ICPMS MC. Application aux cibles de transmutation "

Mars 2007 - Sept 2007 : Babacar Diop (Master II Université de Jussieu)

"Développement analytique sur une électrode de Daly couplée à un photomultiplicateur implantée sur un TIMS pour des mesures isotopiques de haute précision"

Fév 2008 - Juil 2008 : Sébastien Mialle (Ingénieur 3^{ème} année CPE Lyon)

"Optimisation des paramètres de détecteurs de type Channeltron implantés sur un TIMS"

Nov 2008 - Mai 2009 : Aurore Ponvienne (Ingénieur 3^{ème} année CPE Lyon)

"Optimisation des détecteurs de type multiplicateurs d'électrons d'un TIMS pour l'analyse isotopique de haute précision"

Fev 2009 - Sept 2009 : Christel Stien (Master II Université de Rennes)

"Etude des réactions physico-chimique dans une chambre de collision-réaction d'un ICPMS pour des applications nucléaires"

Avr 2009 - Juil 2009 : Tania Brochu (DUT Chimie, IUT Orsay)

"Etude de la séparation lanthanides/éléments métalliques par couplage LC-ICPMS"

Avr 2011 - Août 2011 : Patrick Hease (DUT Chimie, IUT Orsay)

"Mise au point de procédures analytiques pour la caractérisation des produits formés lors de l'irradiation de la cible ²³²Th"

Mars 2011 - Sept 2011 : Thien N'Guyen (Master II Université de Rennes)

"Mise au point d'une procédure analytique pour la caractérisation des produits formés lors de l'irradiation de la cible ¹⁰³Rh"

Fev 2012 - Juil 2012 : Alexia Surchamp (Master II, Chimie Paris)

"Développement analytique pour des mesures isotopiques de haute précision sur des cibles de transmutation"

Mai 2012 - Juil 2012 : Bastien Metzger (BTS Chimie, ENCPB Paris)

"Mise au point d'un protocole analytique pour des mesures isotopiques sur une cible irradiée"

Mars 2014 - Août 2014 : Margot Corbel (Master I, Université Paris Descartes)

"Développements analytiques pour la séparation de radioéléments et pour des mesures isotopiques en couplage avec l'ICPMS"

Fév 2016 - Août 2016 : Jérôme Simonnet (Master II, CPE Lyon)

"Etude des signaux transitoires pour des mesures isotopiques en couplage entre des techniques électrophorétiques et la spectrométrie de masse à source plasma multicollection"

Fév 2017 - Août 2017 : Terence Cornet (Master II, Chimie Rennes)

"Mesures des rapports isotopiques d'un combustible irradié en couplage entre électrophorèse capillaire et spectrométrie de masse à source plasma multicollecteur"

CONTRATS D'APPRENTISSAGE :

Sept 2004 –Sept 2005: Emile Ducarme (Licence Professionnelle, IUT Orsay)

" Validation des mesures isotopiques du césium des combustibles irradiés par TIMS à l'aide d'une autre technique : l'ICPMS MC ».

Oct 2012 - Oct 2013 : Coralie Paco (Licence Professionnelle, Université Paris Descartes)

"Développement analytique en spectrométrie de masse pour des mesures isotopiques de haute précision sur la cible ¹⁰³Rh"

Sept 2013 - Sept 2014 : Bastien Metzger (Licence Professionnelle, IUT Orsay)

"Mise au point de procédures analytiques pour des mesures isotopiques de l'uranium par TIMS et ICPMS MC"

Sept 2014 - Sept 2015 : Caroline Fraux (Licence Professionnelle, IUT Orsay)

"Mise au point de séparations chimiques pour des analyses isotopiques et élémentaires de haute précision"

Sept 2015 - Sept 2016 : Anh Thi Tran (Licence Professionnelle, IUT Orsay)

"Développement de protocoles de séparation uranium-plutonium pour l'analyse isotopique d'échantillons du programme des garanties de l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique (AIEA)"

Communications

ARTICLES SCIENTIFIQUES (41):

Martelat B. , Isnard H., Vio L., Dupuis E., Cornet T., Nonell A., Chartier F. **(2018)** Precise U and Pu isotope ratio measurements in nuclear samples by hyphenating capillary electrophoresis and MC-ICPMS. *Analytical Chemistry* DOI: [10.1021/acs.analchem.8b01884](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b01884)

Garcia-Torano E., Altzitzoglou T., Auerbach P., Bé M.M., Bobin C., Cassette P., Chartier F., Dersch R., Fernandez M., Isnard H., Kossert K., Lourenço V., Nähle O., Nonell A., Peyrés V., Pommé S., Rozkov A., Sanchez-Cabezudo A., Sochorova J. **(2018)** The half-life of ¹²⁹I. *Applied radiation and Isotopes* <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.06.007>

Paredes E., Avazeri E., Malard V., Vidaud C., Ortega R., Nonell A., Isnard H., Chartier F., Bresson C. **(2018)** A new procedure for high precision isotope ratio determinations of U, Cu and Zn at nanogram levels in cultured human cells: What are the limiting factors ? *Talanta* **178**, 894-904.

Martelat B., Vio L., Isnard H., Simonet J., Cornet T., Nonell A., Chartier F. **(2017)** Neodymium isotope ratio measurements by CE-MC-ICPMS: investigation of isotopic fractionation and evaluation of analytical performances. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **32**, 2271-2280.

- Vio L., Martelat B., Isnard H., Nonell A., Chartier F. (2017) Multi-elemental Nd, Sm, Eu, Gd isotope ratio measurements by stop-flow isotachopheresis coupled to MC-ICPMS. *Talanta* **176**, 582-588.
- Sanchez R., Canabate A., Bresson C., Chartier F., Isnard H., Maestre S., Nonell A. Todoli J.S., (2017) Comparison of a high temperature torch integrated sample introduction system with a desolvation system for the analysis of microsamples through inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **129**, 28-36.
- Gourgiotis A., Manhès G., Martelat B., Isnard H. (2017) Deconvolution of the isotopic drift in LC-MC-ICPMS coupling: a new tool for studying isotope fractionation induced by sample introduction techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **32**, 1428-1434.
- Gueguen F., Nonell A., Isnard H., Vio L., Chartier F. (2017) Multi-elemental Gd, Eu, Sm, Nd isotope ratio measurements by liquid chromatography coupled to MC-ICPMS with variable Faraday cup configurations during elution. *Talanta* **162**, 278-284.
- Paredes E., Avazeri E., Malard V., Vidaud C., Reiller P.E., Ortega R., Nonell A., Isnard H., Chartier F., Bresson C. (2016) Evidence of isotopic fractionation of natural uranium in cultured human cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 14007-14012.
- Isnard H., Nonell A., Marie M., Chartier F. (2016) Accurate measurements of I-129 concentration by isotope dilution using MC-ICPMS for half-life determination. *Radiochimica Acta* **104**, 131-139.
- Be M.M., Isnard H., Cassette P. et al. (2015) Determination of the Sm-151 half-life. *Radiochimica Acta* **103**, 619-626.
- Gueguen F., Isnard H., Nonell A., Vio L., Vercoeur T., Chartier F. (2015). Neodymium isotope ratio measurements by LC-MC-ICPMS for nuclear applications: investigation of isotopic fractionation and mass bias correction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30**, 443-452.
- Chartier F., Isnard H., Nonell A. (2014) Analyses isotopiques par spectrométrie de masse. Méthodes et applications. *Techniques de l'Ingénieur*
- Gueguen F., Isnard H., Kossert K., Bresson C., Caussignac C., Stadelmann G., Nonell A., Mialle S., Chartier F. (2014) Purification of a Ho-166m solution by successive high-performance liquid chromatography and gravitational chromatography for half-life determination. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **302**, 289-295.
- Gourgiotis A., Berail S., Louvat P., Isnard H., Moureau J., Nonell A., Manhès G., Birck J.L., Gaillardet J., Peycheran C., Chartier F., Donard O. (2014) Method for isotope ratio drift correction by internal amplifier signal synchronization in MC-ICPMS transient signals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **29**, 1607-1617.
- Ferreux L., Lepy M.C., Be M.M., Isnard H., Lourenco V. (2014) Photon emission intensities in the decay of Ag-108m and Ag-110m. *Applied Radiation and Isotopes* **87**, 101-106.
- Kossert K., Altitzoglou T., Auerbach P. et al. (2014) Results of the EURAMET.RI(II)-K2.Ho-166m activity comparison. *Metrologia* **51**, Article number 06021.

- Nonell A., Isnard H., Aubert M., Bresson C., Vio L., Chartier F., Vercoüter T. (2014) Analyse élémentaires et isotopiques par spectrométrie de masse pour la gestion des combustibles nucléaires, *Spectra Analyse* **296**, 55-62.
- Irina S., Viers J., Lapitsky S.A., Mialle S., Mavromatis V., Chmeleff J., Brunet P., Alekhin Y.V., Isnard H., Pokrovsky O.S. (2013) Stable (Cu, Mg) and radiogenic (Sr, Nd) isotope fractionation in colloids of boreal organic-rich waters. *Chemical Geology* **342**, 63-75.
- Gourgiotis A., Isnard H., Nonell A., Aubert M., Stadelmann G., Dupont E., AlMahamid I., Tiang G., Rao L., Lukens, W., Cassette P., Panebianco S., Letourneau A., Chartier F. (2013) Bk and Cf chromatographic separation and Bk-249/Cm-248 and Cf-249/Cm-248 elemental ratios determination by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. *Talanta* **106**, 39-44.
- Vio L., Cretier G., Chartier F., Geertsen V., Gourgiotis A., Isnard H., Rocca J.L. (2012) Separation and analysis of lanthanides by isotachopheresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* **99**, 586-593.
- Vio L., Cretier G., Chartier F., Geertsen V., Gourgiotis A., Isnard H., Morin P., Rocca J.L. (2012) Coupling between chip based isotachopheresis and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for separation and measurement of lanthanides. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**, 850-856.
- Mialle S., Quemet A. Ponvienne A., Gourgiotis A., Aubert M., Isnard H., Chartier F. (2012) The use of total evaporation method using Channeltron electron multipliers by thermal ionization mass spectrometry for europium isotope ratio measurements on picogram sample amounts. *International Journal of Mass Spectrometry* **309**, 141-147.
- Gautier C., Bourgeois M., Isnard H., Nonell A., Stadelmann G., Goutelard F. (2011) Development of cadmium/silver/palladium separation by ion chromatography with quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry detection for off-line cadmium isotopic measurements. *Journal of Chromatography* **1218**, 5241-5247.
- Bourgeois M., Isnard H. Gourgiotis A., Stadelmann G., Gautier C., Mialle S., Nonell A., Chartier F. (2011) Sm isotope composition and Sm/Eu ratio determination in an irradiated Eu-153 sample by ion exchange chromatography-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry combined with double spike isotope dilution technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 1660-1666.
- Gourgiotis A., Isnard H., Aubert M., Dupont E., AlMahamid I., Tiang G., Rao L., Lukens W., Cassette P., Panebianco S., Letourneau A., Chartier F. (2010) Accurate determination of Curium and Californium isotopic ratios by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry (ICP-QMS) in ²⁴⁸Cm samples for transmutation studies. *International Journal of Mass Spectrometry* **291**, 101-107.
- Ferlay G.; Dancausse J.P. ; Leveque, P., Eymard S., Carre D., Bienvenu P., Guy C., Gautier C., Isnard H., Goutelard F., Bourdot P., Boucher L., Bonnerot J.M. (2010) From the Phenix irradiation end to the analytical results: PROFIL R target destructive characterization. Conference: Actinides Conference Location: San Francisco, CA Date: JUL 12-17, 2009. ACTINIDES 2009 Book Series: *IOP Conference Series-Materials Science and Engineering*, **9**, Article Number: 012021. Edited by: Rao, L; Tobin, JG; Shuh, DK.

- Cassette P., Chartier F., Isnard H., Fréchu C., Laszak I., Degros J. P., Bé M. M., Lépy M. C., and Tartes I. (2010) Determination of ^{93}Zr decay scheme and half-life. *Applied Radiation and Isotopes* **68**, 122-130.
- Guéguen F., Nonell A., Granet M., Favre G., Isnard H., and Chartier F. (2010) Eu isotopic measurements with in situ Eu/Gd/Sm separation using O_2 as a reactant gas in collision/reaction cell based MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**, 201-205.
- Gourgiotis A., Granet M., Isnard H., Nonell A., Gautier C., Stadelmann G., Aubert M., Durand D., Legand S., Chartier F. (2010) Simultaneous uranium/plutonium separation and direct isotope ratio measurements by using CO_2 as the gas in a collision/reaction cell based MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**, 1939-1945.
- Isnard H., Granet M., Caussignac C., Ducarme E., Nonell A., Tran B., Chartier F. (2009) Comparison of thermal ionization mass spectrometry and Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for cesium isotope ratio measurements. *Spectrochimica Acta Part B* **64**, 1280-1286.
- Quidelleur S., Granet M., Laszak I., Isnard H., Pons-Branchu E., Brennetot R., Caussignac C. (2009) One step U-Pu-Cs-Ln-steel separation using TRU preconditioned extraction resins from Eichrom for application on transmutation targets. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **280**, 507-517.
- Granet M., Nonell A., Favre G., Chartier F., Isnard H., Moureau J., Caussignac C., Tran B. (2008) Cs-Ba separation using N_2O as a reactant gas in a Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer collision-reaction cell: Application to the measurements of Cs isotopes in spent nuclear fuel samples. *Spectrochimica Acta Part B* **63**, 1309-1314.
- Bringer O., Isnard H., Aimahamid I., Chartier F., Letourneau A. (2008) Th-232, Pa-233, and U-234 capture cross-section measurements in moderated neutron flux. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Sect. A* **591**, 510-516.
- Chartier F., Isnard H., Degros J. P., Faure A. L., Fréchu C. (2008) Application of the isotope dilution technique for Zr-93 determination in an irradiated cladding material by multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **270**, 127-133.
- Moureau J., Granet M., Chartier F., Favre G., Isnard H., Nonell, A. (2008) High accuracy measurements of Mo isotopes by MC-ICPMS with in situ Mo/Zr separation using N_2O in a collision reaction cell. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 1538-1544.
- Olivo G. R., Isnard H., Williams-Jones A. E., Gariépy C. (2007) Pb isotope compositions of pyrite from the C quartz-tourmaline vein of the siscoe gold deposit Val d'Or, Quebec: Constraints on the origin and age of the gold mineralization. *Economic Geology* **102**, 137-146.
- Isnard H., Aubert M., Blanchet P., Brennetot R., Chartier F., Geertsen V., Manuguerra F. (2006) Determination of $^{90}\text{Sr} / ^{238}\text{U}$ ratio by double isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometer with multiple collection in spent nuclear fuel samples with in situ $^{90}\text{Sr} / ^{90}\text{Zr}$ separation in a collision-reaction cell. *Spectrochimica Acta Part B* **61**, 150-156.

Isnard H., Brennetot R., Caussignac C., Caussignac N., Chartier F. (2005) Investigations for determination of Gd and Sm isotopic compositions in spent nuclear fuels samples by MC ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* **246**, 66-73.

Brennetot R., Becquet A. L., Isnard H., Caussignac C., Vailhen D., Chartier F. (2005) Optimisation of the operating conditions of a MC-ICP-MS for the isotopic analysis of gadolinium in spent nuclear fuel using experimental designs. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 500-507.

Isnard H. and Gariépy C. (2004) Sm-Nd, Lu-Hf and Pb-Pb signatures of gneisses and granitoids from the La Grande belt: extent of late Archean crustal recycling in the northeastern Superior Province, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1099-1113.

CHAPITRE DE LIVRE:

Chartier F., Isnard H., Nonell A. (2018) Analytical Science of Plutonium. Chapter 8: Mass spectrometry. *Handbook Plutonium* en cours d'édition

BREVET:

Vio L., Chartier F., Nonell A., Isnard H. (2014) Mesure isotopique multiélémentaire par couplage direct d'une technique d'isotachophorèse multi-cycles et d'une technique de spectrométrie de masse. *N° d'enregistrement 14/63134*, 22/12/2014.

Liste des principaux rapports et notes techniques:

Aubert M., Isnard H., Marie M., Nonell A., Tabarant M. (2015) Comparaison des performances de trois techniques de spectrométrie de masse (ICPMS MC, TIMS et GDMS) pour l'analyse isotopique du lithium. **NT DPC/SEARS 08-003 Indice A**

Isnard H., Bresson C., Caussignac C., Guéguen F., Marie M., Nonell A., Laszak I., Stadelmann G. (2014) Développements analytiques et résultats obtenus dans le cadre de la détermination des périodes radioactives de l'^{166m}Ho, de l'¹²⁹I et du ¹⁵¹Sm. **NT DPC/SEARS 14-022 Indice A**

Isnard H., Bienvenu P., Bonnerot J.M., Bourdot P., Brochard E., Eymard S., Ferlay G., Gautier C., Leveque P., Mialle S. (2010) Avancement des expériences d'irradiation PROFIL-R dans Phénix : synthèse des premiers résultats expérimentaux et perspectives. **NT DPC/SECR 10-041 Indice A**

Isnard H., Bienvenu P., Bourdot P., Brochard E., Eymard S., Ferlay G., Gautier C., Leveque P. (2009) Les cibles d'Ag dans le cadre des irradiations PROFIL réalisées dans Phenix (Projet COFIT). **NT DPC/SECR 09-006 Indice A**

Aubert M., Brennetot R., Caussignac C., Duval M., Isnard H. (2008) Mise au point de la détermination de l'isotopie et de la concentration du gadolinium dans une solution de dissolution d'une plaquette Algade test non irradiée. **NT DPC/SECR 08-003 Indice A**

Moureau J., Nonell A., Isnard H., Favre G. (2007) Détermination de la composition isotopique du Mo après séparation Mo-Zr in situ dans un ICPMS MC. Application aux échantillons PROFIL irradiés dans Phenix (projet COCOT). **NT DPC/SECR 07-049 Indice A**

Nonell A., Chartier F., Costes M., Isnard H. (2007) Analyse isotopique des produits d'activation Pd et Ag dans le cadre des irradiations PROFIL réalisées dans Phénix (projet COCOT). Mises au point analytiques. **NT DPC/SECR 07-003 Indice A**

Marimbeau P., Ferroud-Plattet M.P., Isnard H., Geertsen V., Herlet N., Bienvenu P., Excoffier E., Eymard S., Leveque P. (2006) Dossier synthétique de présentation technique de l'expérience PROFIL-R et des développements expérimentaux menés en vue des analyses isotopiques post-irradiatoires associées. **RT SPRC/LECy 06-334 Indice 0**

Nonell A., Chartier F., Faure A.L., Isnard H. (2006) Analyse isotopique des produits d'activation Rb et Zr dans le cadre des irradiations PROFIL réalisées dans Phénix (projet COCOT). Mises au point analytiques. **NT DPC/SECR 06-042 Indice A**

Brennetot R., Pierry L., Faure A.L., Favre G., Isnard H., Chartier F. (2006) Apport des cellules de collisions réactions pour la résolution des interférences en analyse inorganique par ICP-MS. **RT DPC/SECR 06-012 Indice A**

Isnard H., Chartier F., Faure A. L. (2006) Analyse isotopique de produits d'activation (Rb, Zr, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ba, Ce) et actinide mineur (Np) dans le cadre des irradiations PROFIL réalisées dans Phénix (Projet COCOT). Etude bibliographique. **NT DPC/SECR 06-003 Indice A**

Aubert M., Blanchet P., Brennetot R., Chartier F., Geertsen V., Isnard H., Manuguerra F. (2005) Détermination de la concentration en ^{90}Sr dans les solutions de combustibles irradiés. Etude de combustibles MOx Dampierre2, 5 cycles J08 et UOx-ALIX Gravelines5, 6 cycles E04. **RT DPC/SECR 05-055 Indice A**

Faure A. L., Chartier F., Isnard H., Geertsen V. (2005) La cellule de collision/réaction en ICP-MS-MC : un outil de séparation directe d'éléments isobariques. Application à l'analyse de cibles de transmutation des expériences PROFIL du projet COCOT. **NT DPC/SECR 05-060 Indice A**

Blanchet P., Caussignac C., Chartier F., Geertsen V., Isnard H., Tabarant M. (2004) Caractérisation en isotopie, concentration et impuretés des solutions de terres rares et de produits de fission stables pour des expériences de criticité. **RT DPC/SECR 04-053 Indice A**

COMMUNICATIONS ORALES (uniquement en orateur)

"Use of 10^{12} and 10^{13} ohm resistor amplifiers for uranium isotopic measurements by TIMS and MC-ICPMS"

H. Isnard, M. Aubert, A. Nonell, F. Chartier

Goldschmidt 2016 – 26 juin-01 juillet 2016 – Yokohama, Japon

"Potentialité des amplificateurs à résistances 10^{12} et 10^{13} ohm pour la mesure des isotopes mineurs (^{234}U et ^{236}U) par TIMS et ICPMS MC"

H. Isnard, M. Aubert, A. Nonell, F. Chartier

Spectratom 2016 – 24-27 mai 2016 – Pau, France

"Analytical developments for high precision isotopic measurements on transmutation target in the Phenix fast neutron reactor"

H. Isnard, G. Ferlay, S. Eymard, O. Vigneau, J.F. Lebrat, M. Phelip, T. Vercoüter

Global 2015 – 20-24 sept 2015 – Paris, France

"Coupling between ionic chromatography and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for Sm and Nd measurements"

H. Isnard, F. Gueguen, A. Nonell, L. Vio, M. Aubert, C. Bresson, T. Vercoüter A., F. Chartier

Goldschmidt 2014 – 08-13 juin 2014 – Sacramento, Etats Unis

"Coupling between separative techniques and inductively coupled plasma mass spectrometry for lanthanides separation and on-line isotope ratio measurements"

H. Isnard, A. Gourgiotis, S. Mialle, M. Bourgeois, L. Vio, M., A. Nonell, F. Chartier

Goldschmidt 2012 – 24-29 juin 2012 – Montréal, Canada

"Harmonised approach CEA-AREVA in uncertainty estimation for isotopic measurements in nuclear samples"

H. Isnard, G. Granier, F. Chartier

ESARDA workshop meeting – 08-10 nov 2011 – Vienne, Autriche

"Isotopic measurements in irradiated nuclear sample by ionic chromatography-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry combined with double spike dilution method"

H. Isnard, M. Bourgeois, A. Gourgiotis, G. Stadelmann, C. Gautier, A. Nonell, F. Chartier

Winter Conference 2011 – 30 janv-04 février 2011 – Zaragoza, Espagne

"Développements analytiques innovants pour des mesures isotopiques de haute précision sur des cibles de transmutation"

H. Isnard, A. Nonell, S. Mialle, C. Caussignac, M. Aubert, G. Stadelmann, M. Bourgeois, F. Chartier

Spectratom 2009 – 11-14 mai 2009 – Pau, France

"Application of MC-ICPMS with collision/reaction cell for isotopic determination of some fission products in nuclear fuel samples with in-situ isobaric interference separation"

H. Isnard, F. Chartier, G. Favre, M. Granet, J. Moureau, A. Nonell

3rd Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry – 15 juin-18 juin 2008 – Loen, Norvège

"Isotope ratios trueness evaluation in the nuclear domain: application to cesium isotope composition in spent fuel samples"

H. Isnard, M. Aubert, E. Ducarme, B. Tran, F. Chartier

Winter Conference 2007 – 18-23 février 2007 – Taormine, Sicile

"Evaluation de la justesse pour des mesures isotopiques dans le domaine du nucléaire: cas particulier des mesures isotopiques du césium dans des combustibles irradiés"

H. Isnard, M. Aubert, E. Ducarme, B. Tran, F. Chartier

Spectratom 2007 – 21-24 mai 2007 – Pau, France

"Application of MC-ICPMS to nuclear problematics: analytical approach for different isotopic systems"

H. Isnard

LSCE special seminar: Multi-collector ICPMS: its potential I, Geochronology, Environmental Geochemistry and Micro-scale Geochemistry - September 22, 2006 – Gif sur Yvette, France

"Pb-Pb isotopic signatures of gneisses and granitoid plutons in the north "

H. Isnard, C. Gariépy, R. Stevenson

Goldschmidt 2000 – 03-08 sept 2000 – Oxford, UK

"Analyse par ICPMS MC dans le domaine du nucléaire : points communs et différences d'approche avec des applications dans le domaine des géosciences"

H. Isnard, M. Aubert, F. Chartier

Spectratom 2005 – 06-08 avril 2005 – Pau, France

"Evaluation of accuracy and long-term reproducibility of Gd and Sm isotopic measurements"

H. Isnard, F. Chartier

Durham Conference – sept 2004 – Durham, UK

"Sm-Nd and Pb-Pb isotopic characterization of the late Archean La Grande Subprovince, Quebec: significance to the crustal development of the Eastern Superior Craton"

H. Isnard, C. Gariépy, R. Stevenson

Goldschmidt 2000 – 03-08 sept 2000 – Oxford, UK

COMMUNICATIONS PAR AFFICHES

"Synthesis of the first experimental results obtained on the PROFIL-R and M experiments performed in the Phenix fast neutron reactor"

H. Isnard, P. Bourdot, S. Eymard, G. Ferlay, P. Leveque, O. Vigneau, M. Phelip

FR13 Fast reactor– 04-07 mars 2013 – Paris, France

"Couplage LC-ICPMS et ITP-ICPMS MC pour la mesure de rapports isotopiques de lanthanides dans le domaine du nucléaire"

L. Vio, H. Isnard, A. Gourgiotis, M. Bourgeois, A. Nonell, V. Geertsens, G. Crétier, T. Vercoüter, F. Chartier

Spectratom 2012 – 19-22 juin 2012 – Pau, France

"ICP-MS à cellule de collision-réaction. Exemples d'application pour la résolution d'interférences isobariques dans le domaine du nucléaire"

A. Nonell, M. Granet, J. Moureau, F. Gueguen, G. Favre, H. Isnard, F. Chartier

Spectratom 2009 – 11-14 mai 2009 – Pau, France

"La consommation totale en TIMS : potentialité pour les faibles quantités dans le domaine du nucléaire"

S. Mialle, H. Isnard, M. Aubert, F. Chartier, J. Viers
Spectratom 2009 – 11-14 mai 2009 – Pau, France

"Attractive approach to analyse trace and ultra-trace elements on transmutation targets by direct separation of isobaric interferences using collision reaction cell implanted on MC-ICPMS "

H. Isnard, J. Moureau, S. Quidelleur, F. Guegen, M. Granet, G. Favre, A. Nonell, F. Chartier
First International Conference on Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA)– 7-10 Juin 2009 – Marseille, France.
DOI: [10.1109/ANIMMA.2009.5503707](https://doi.org/10.1109/ANIMMA.2009.5503707)

Expertise et Formations professionnelles

Expert CEA depuis 2009 dans la filière chimie physique : chimie analytique. Passage Expert Sénior en 2017.

Responsable du sous-groupe isotopie depuis 2007 au sein du Groupe de Travail N°12 (Spectrométrie de masse) de la CETAMA

Membre du jury en tant qu'examinateur de la thèse d'Antony Nonell soutenue en 2005 « Géochimie élémentaire et isotopique du Zn, Du Sr et du Pb dans des gaz volcaniques. Methodologies d'échantillonnage et apports à la compréhension des interactions fluides/solides ». Université Paul Sabatier, Toulouse III.

Membre du comité de thèse de Hugo Jaegler (2015-2018) « Traçage de la dispersion des sédiments contaminés dans les bassins versants côtiers de Fukushima à partir des mesures isotopiques du plutonium ». Université Paris Saclay.

Membre du comité de thèse de Sandra Marchandise (2008-2011) « Répartition et composition isotopique de la Florencite dans l'océan ». Université Pierre et Marie Curie.

Formations professionnelles :

2013 : Training course à l'Institute for reference materials and measurements (IRMM) « Use of reference materials and the estimation of measurement uncertainty".

2011 : Chromatographie en phase liquide haute performance

2008 : Chimie de l'uranium, du plutonium et autres actinides (INSTN)

2006 : Managements de projets

2006 : Expression de l'incertitude de mesure (INSTN)

2005 : Le calcul d'incertitude en ICP-OES

2004 : Formation nucléaire de base : sciences et techniques dans l'électronucléaire