

FR 84 20 607

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE SACLAY

Service de Documentation

F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

CEA-CONF --9662

M1

FLUO 2001 - NOUVEAU SPECTROFLUORIMETRE AVEC DETECTION PAR  
BARRETTE DE PHOTODIODES PULSEE

MAUCHIEN P.- MOULIN C.- DECAMBOX P.- KIRSCH B.

CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Fontenay-aux-Roses, 92 (FR). Dept.  
de Chimie Appliquee et d'Etudes Analytiques

Communication présentée à : OPTO 88

Paris (FR)  
17-19 May 1988

# **"FLUO 2001" NOUVEAU SPECTROFLUORIMETRE AVEC DETECTION PAR BARRETTE DE PHOTODIODES PULSEE**

**P. MAUCHIEN, C. MOULIN, P. DECAMBOX, B. KIRSCH  
CEA/IRDI/DERDCA/DCAEA/SEA-SEACC**

**Centre d'Etude Nucléaires - 92265 - Fontenay-aux-Roses Cédex**

## **RESUME**

La spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle avec détection par barrette de photodiodes intensifiée permet le dosage rapide à très bas niveau des éléments fluorescents (ou rendus fluorescents) en solution.

Le système de détection multicanal à barrette de photodiodes couvre la gamme spectrale d'intérêt et apporte ainsi un gain de temps important par rapport au système de détection conventionnel constitué par un monochromateur et un photomultiplicateur. Cette particularité peut être utilisée pour le suivi de cinétique rapide. La résolution temporelle permet de se libérer des fluorescences parasites à temps de vie court ( $< 1\mu s$ ) et d'effectuer la mesure de temps de vie de molécules fluorescentes dans différents types de matrices. Ce paramètre directement relié à l'environnement de la molécule permet d'étudier les phénomènes physico-chimiques relatifs à l'état excité.

L'utilisation du nouvel appareil "FLUO 2001"\* pour le dosage de l'uranium dans différents types d'échantillons (médicaux, géologiques, nucléaires, matériaux purs...) est présentée. La limite de détection pour l'uranium en matrice simple est de 1 ng/l (1 ppt). Certains lanthanides (Eu, Tb, Dy, Sm...) peuvent être dosés au niveau de la ppb. Les limites de détection ainsi que les temps de vie de ces molécules sont présentés .

L'adaptation fibre optique s'effectue sans perte de sensibilité et permet des mesures in situ dans le cas d'environnement hostile ou difficile d'accès.

---

**\*Commercialisé par la Société DILOR  
244, ter, Rue des Bois Blancs - 59000 LILLE.**

**"FLUO 2001" NOUVEAU SPECTROFLUORIMÈTRE AVEC DÉTECTION PAR  
BARRETTE DE PHOTODIODES INTENSIFIÉE ET PULSÉE**

P. DECAMBOX, B. KIRSCH, P. MAUCHIEN, C. MOULIN

CEA/IRDI/DERDCA/DCAEA/SEA-SEACC  
Groupe de Spectroscopie Laser Analytique.  
BP n°6 - 92265 - FONTENAY-AUX-ROSES.

**INTRODUCTION**

L'appareil "FLUO 2001" est le premier spectrofluorimètre à barrette de photodiodes intensifiée et pulsée destiné à l'analyse. Il a été mis au point au CEA et est commercialisé par la société DILOR\*. Son principe est fondé sur une excitation par laser pulsé et une résolution temporelle de la fluorescence émise. Cet appareil permet le dosage à très bas niveau de molécules fluorescentes avec un temps de vie long. Les principaux avantages de l'appareil "FLUO 2001" sont:

- sensibilité et sélectivité élevées.
- rapidité d'analyse.
- informatisation spécifique grâce à des logiciels adaptés.

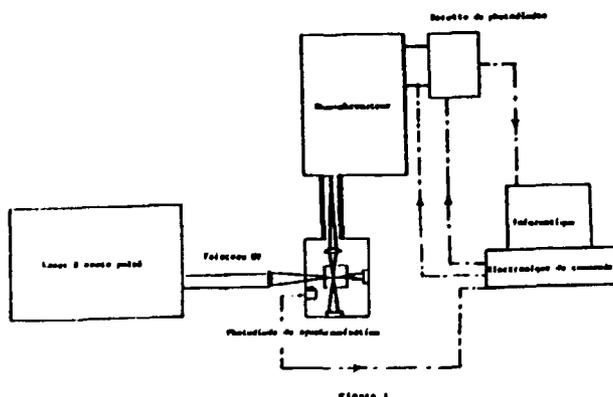
**APPAREILLAGE**

L'appareil "FLUO 2001" (figure 1) comprend:

- une cellule de mesure
- un monochromateur
- un tube intensificateur d'image
- une barrette de photodiodes
- une électronique de commande
- une informatique spécifique

La source d'excitation choisie est un laser à azote (SOPRA) délivrant des pulses de 2 mJ à 337 nm dans une impulsion de 7 ns. Ce laser est utilisé pour "pomper" un laser à colorant (JOBIN YVON) qui permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation.

La cellule de mesure se compose d'un porte-cuve pour le positionnement d'une cuve en quartz contenant la solution à analyser. Deux miroirs sphériques permettent de doubler le trajet du faisceau laser et l'angle de collection de fluorescence.



Le monochromateur placé à angle droit par rapport à la cellule de mesure est équipé d'un réseau holographique 300 traits/mm qui permet la sélection d'une bande spectrale de 200 nm dans la zone 400-800 nm.

Le détecteur de fluorescence est constitué d'une barrette de 512 photodiodes refroidie par effet Peltier. Un tube intensificateur d'image placé devant la barrette de photodiodes joue le rôle de multiplicateur de photons et assure le fonctionnement pulsé du système.

L'électronique de mesure assure les séquences de pilotage de la barrette de photodiodes. Un circuit logique programmable commande le fonctionnement du tube intensificateur en mode pulsé. Ceci permet d'effectuer des mesures de fluorescence retardées de 1 à 9999  $\mu$ s et pendant une durée comprise entre 1 et 99.9  $\mu$ s par incrément de 0.1  $\mu$ s (figure 2). Ce système rend possible la résolution temporelle du signal de fluorescence analysé.

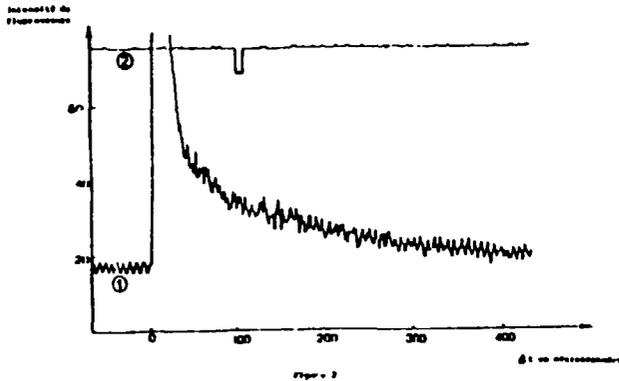


Figure 2

L'intégration sur 512 photodiodes du signal lumineux délivré par le tube intensificateur d'image donne accès au spectre de fluorescence. Le temps d'intégration réglable entre 0.1 et 99 µs permet de faire varier la sensibilité de l'appareil.

L'ensemble de l'appareil est piloté par un compatible PC (LEONARD AT) équipé d'un disque dur (20 MO) et d'une carte couleur EGA. Les différentes fonctions de l'appareil "FLUO 2001" programmables par l'intermédiaire d'une interface IEEE 488 sont :

- acquisition du spectre
- retard de la porte de mesure
- durée de la porte
- temps d'intégration

Toutes les possibilités sont accessibles par les touches fonctionnelles F1 à F10 (accès direct). Des logiciels analytiques permettent d'effectuer la mesure des temps de vie de fluorescence (I=f(t)) et le calcul des concentrations par deux méthodes. La première méthode est la méthode classique des ajouts dosés, la deuxième est la méthode de la fluorescence à l'origine (1).

Les différentes informations (spectres, temps de vie,...) sont stockées sur le disque dur et peuvent être utilisées à tout moment pour affichage, traitement (lissage, intégration,...), comparaison ou sortie graphique sur une imprimante couleur (EPSON). Les figures 3 et 4 présentent les sorties graphiques obtenues pour le spectre et le temps de vie d'une solution d'uranium en milieu phosphorique.

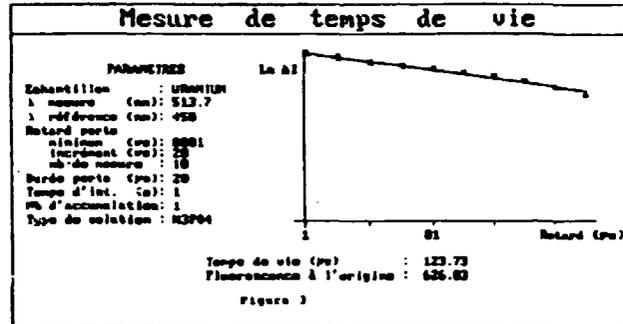
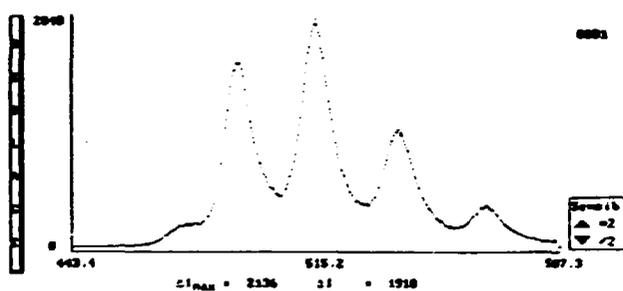


Figure 3



PARAMETRES									
1) no	2) ref	3) format	4) nb acc	5) Bases	6) Retard	7) durée	8) t. int	9) mode	10) signal
513.7	450	450-000	1	1	000	95.0	01.0		

Figure 4

### PERFORMANCES

#### Sensibilité:

L'utilisation d'un laser pulsé comme source d'excitation couplé avec le spectrofluorimètre "FLUO 2001" permet d'effectuer des mesures de fluorescence avec une très grande sensibilité.

Le tableau n°1 présente les temps de vie et les limites de détection obtenus pour différents actinides et lanthanides. La limite de détection pour l'uranium en solution de 1 ng/l soit 5.10<sup>-12</sup> M est actuellement la plus basse connue. Cette limite est imposée par la valeur des blancs d'analyses.

Il est à remarquer que le gain en sensibilité par rapport à un appareil de fluorimétrie classique ne possédant pas de résolution temporelle est d'un facteur 100 à 1000 selon les éléments (2-3). De plus la limite de détection étant directement proportionnelle à l'énergie laser, les résultats obtenus pourraient être améliorés par l'utilisation d'un système laser plus puissant (excimères, YAG triplé).

TABLEAU N°1

ELEMENT	TEMPS DE VIE (μs)	LASER	LIMITE DE DETECTION (μg/l)
URANIUM	150	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.001
CURIUM	200	"	0.010
SAMARIUM	7	Colorant **	20
EUROPIUM	455	"	0.1
GADOLINIUM	290	"	50
TERBIUM	490	H <sub>2</sub>	1
DYSPROSIUM	9	Colorant	20

\* Energie laser = 1 mJ

\*\* Energie laser = 100 μJ

### Sélectivité:

La sélectivité est présente à trois niveaux:

- par le choix de la longueur d'onde d'excitation.
- par le choix de la valeur du décalage temporel de la porte de mesure.
- par le choix de la longueur d'onde de mesure de fluorescence.

L'intérêt de cette triple sélectivité est présenté dans le cas d'un mélange d'euporium et de samarium en milieu carbonate. Ces deux éléments possèdent des maxima d'excitation à 395 nm pour l'euporium et à 405 nm pour le samarium avec des temps de vie respectifs de 455 μs et de 7 μs.

Le choix de la longueur d'onde d'excitation (395 nm ou 405 nm) permet d'obtenir le spectre caractéristique de l'euporium (figure 5) ou du samarium (figure 6). Néanmoins les pics d'excitation de ces deux éléments étant très proches, chacun peut interférer sur le spectre de fluorescence de l'autre. Le choix approprié du décalage temporel basé sur les différences des temps de vie de l'euporium et du samarium permet d'obtenir le spectre de l'euporium seul en s'affranchissant de la contribution du samarium. La figure 7 présente le spectre de fluorescence du mélange euporium-samarium avec excitation à 405 nm et augmentation du décalage temporel de 3 μs à 43 μs en passant par 13 μs.

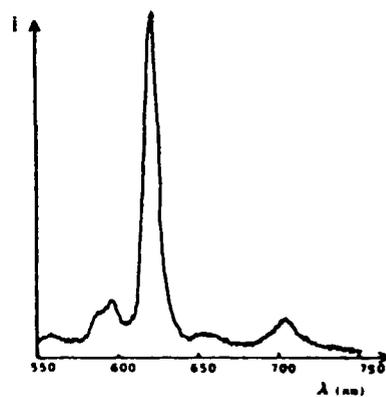


Figure 5

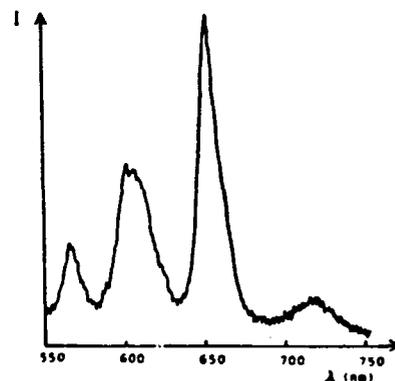


Figure 6

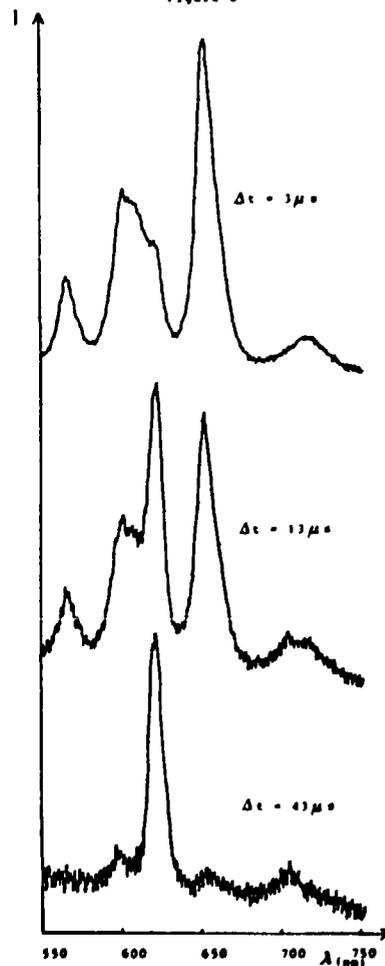


Figure 7

Le choix de la longueur d'onde de mesure permet de sélectionner le pic caractéristique de l'élément d'intérêt pour effectuer le dosage.

Dans le cas de ce mélange europium-samarium en milieu carbonate, l'europium sera dosé en choisissant le pic à 620 nm et le samarium sera dosé en choisissant le pic à 565 nm ou à 650 nm.

**Précision:**

La précision des mesures est de 5 % environ pour des concentrations 10 fois supérieures à la limite de détection. Au voisinage de la limite de détection, la précision est de 15 %.

**Gain de temps:**

Le gain de temps avec un détecteur à barrette de photodiodes par rapport à un système classique (monochromateur, photomultiplicateur) pour l'obtention du spectre de fluorescence est d'un facteur 100. Cette particularité est particulièrement intéressante pour le suivi de cinétiques rapides et permet d'étudier l'influence de différents paramètres (température, pH, complexation,...) sur l'intensité des pics de fluorescence et leurs positions.

**APPLICATIONS**

L'appareil "FLUO 2001" est actuellement utilisé pour le dosage des actinides et des lanthanides dans le domaine de l'industrie nucléaire, des matériaux purs, de la géologie et du médical. Le tableau n°2 présente les résultats obtenus pour l'uranium dans différents types d'échantillons.

TABLEAU N°2

SOURCE	MATRICE	LIMITE DE DETECTION
MEDICAL	Prélèvement nasaire	0.05 µg/l
	Prélèvement urinaire	0.01 µg/l
METAUX PURS	Aluminium	10 ppb
	Sodium	1 ppb
NUCLEAIRE	Plutonium (4)	1 ppm
	Americium	10 ppm
NUCLEAIRE	Phase organique *	0.01 µg/l
GEOLOGIE	Eaux souterraines	0.01 µg/l
	Laves	0.05 µg/l

\* Après extraction en phase aqueuse.

La très grande sensibilité de l'appareil permet dans le cas de matrices très complexes présentant des phénomènes d'inhibition ou d'absorption d'effectuer des dilutions importantes qui éliminent les interférences et permettent le dosage de l'élément d'intérêt par la technique des ajouts dosés. La possibilité de visualiser le spectre de fluorescence caractéristique de chaque élément permet de certifier la spécificité du dosage.

L'adaptation d'une fibre optique (figure 8) permet d'effectuer des mesures à distance. Cette option est particulièrement intéressante dans le cas d'environnement hostile (ambiance radioactive ou corrosive) ou difficile d'accès (sites profonds). De plus cette adaptation en cours d'étude s'effectue sans ou avec peu de perte de sensibilité selon la longueur d'onde d'excitation choisie (5).

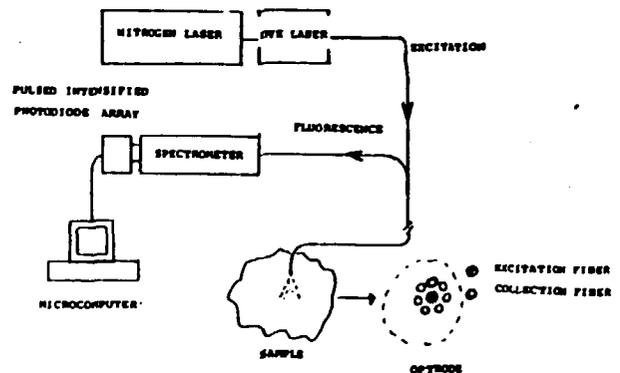


Figure 8

**CONCLUSION**

L'appareil "FLUO 2001" est le premier spectrofluorimètre à barrette de photodiodes intensifiée et pulsée. Cet appareil haut de gamme couplant une source d'excitation laser avec un détecteur à barrette de photodiodes permet d'obtenir de très grandes performances dans les domaines de la sensibilité et de la sélectivité. L'informatisation spécifique de l'appareil "FLUO 2001" rend possible son utilisation en routine.

Ces différentes caractéristiques ainsi que son adaptation avec fibre optique font du spectrofluorimètre "FLUO 2001" un appareil particulièrement bien adapté au dosage d'éléments fluorescents à temps de vie long.

REFERENCES.

- (1) P.MAUCHIEN  
"Dosage de l'uranium par spectrofluorimétrie à source d'excitation laser"  
Rapport CEA-R 5300,1985.
- (2) T.BERTHOUD, P.MAUCHIEN, C.MOULIN  
"Laser fluorescence techniques for actinide analysis at trace levels"  
A paraître dans ANALYSIS.
- (3) T.BERTHOUD, B.FLEUROT, G.HAMON,  
P.MAUCHIEN  
"FLUO 2001-Spectrofluorimètre à barrette de photodiodes intensifiée et pulsée pour le dosage de molécules à durée de vie excitée longue, application au dosage de traces d'actinides et de lanthanides en solution"  
SPECTRA 2000; 120, (1987), 31-36.
- (4) T.BERTHOUD, P.OECAMBOX, B.KIRSCH,  
P.MAUCHIEN, C.MOULIN.  
"Uranium trace analysis in plutonium solutions by time-resolved laser-induced spectrofluorometry"  
A paraître dans ANALYTICAL CHEMISTRY.
- (5) G.BOISDE, B.KIRSCH, P.MAUCHIEN,  
S.ROUGEAULT  
"Nouvelle optode passive pour la spectrofluorimétrie et la spectrométrie RAMAN"  
OPTO 88; PARIS, MAI 88, Session capteurs optiques et à fibres optiques