

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ SAÂD DAHLAB-BLIDA 1



Faculte DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE Physique

*Laboratoire de Physique Théorique et Interaction Rayonnement-Matière
(LPTHIRM)*

Mémoire de Master

Présenté pour l'obtention du diplôme en :

Physique des Rayonnements

**EVALUATION DOSIMETRIQUE DES METAUX
LOURDS PAR FLUORESCENCE A RAYON X DANS
LES PLANTES MEDICINALES**

Présenté par :

MOULOUDI Chahrazed

GHANEM Oumaima

Soutenu le 27/07/2023 devant le jury compose de :

A.MOUZALI	M.C.B	U.BLIDA-1	Président
M.CHEKIRINE	M.C.B	U.BLIDA-1	Examineur
S.BOUKHALFA	M.A.B	U.BLIDA-1	Promoteur
R.KHELIFI	Prof	U.BLIDA-1	Co-promoteur

BLIDA 2023

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour mener à bien ce modeste travail, qu'il soit béni et glorifié.

Nous remercions infiniment nos très chers parents qui nous ont soutenus moralement et financièrement durant toutes nos études.

Nous adressons également nos remerciements de notre encadreur Madame S.BOUKHALFA Docteur à l'université de Blida 1 Nous le remercions aussi pour ses conseils, ses corrections et ses orientations.

Nos remerciements les plus respectueux vont également à mon co-promoteur Monsieur R.KHELIFI Professeur à l'Université de Blida-1.

Nos remerciements les plus sincères sont également adressés aux membres de jury, Monsieur M. CHEKIRINE, docteur à l'université de Blida 1, et Monsieur A. MOUZALI, docteur à l'université de Blida 1, qui nous ont honorés en acceptant d'examiner et d'évaluer ce travail.

Nous tenons également à remercier tous les travailleurs du u laboratoire de physique théorique et interaction rayonnement matière (LPTHIRM) à l'Université Blida 1 pour leur bon accueil et leur aide précieuse pour faire de ce travail un succès.

On voudrait remercier le corps professoral et administratif de la Faculté des Sciences de l'USDB-1, en particulier le département de physique, pour la richesse et la qualité de leur enseignement.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

TITRES	PAGE
Remerciements	/
Table des matières	I-III
Table des figures	IV
Liste des tableaux	V
Liste des abréviations	VI
Résumé	/
Introduction Générale	01
1 Généralités	02
1.1 définition	03
1.1.1 Introduction générale à la spectroscopie	03
1.1.2 Interaction rayonnement matière	04
1.1.3 Analyse Spectral	05
1.1.4 Bruit de fond	07
1.1.5 Effet de Matrices	07
1.2 Métaux lourds	08
1.2.1 Arsenic	08
1.2.2 Plomb	08
1.2.3 Mercure	08
1.2.4 Cadmium	09
1.2.5 Nickel	09
1.2.6 Zinc	09
1.2.7 Fer	10
1.3 Impact radiographique des métaux lourds	10
1.3.1 Les effets sur la santé	10
1.3.2 Les effets sur l'environnement	11
2 Matériels et Méthodes	12
2.1 La Spectroscopie de fluorescence à rayon X : principe ...	13
2.2 Rayonnement de fluorescence : de l'irradiation à la	

TABLE DES MATIERES

détection	13
2.3 Le Dispositif Expérimental : Fluorescence à RX portatif .	15
2.3.1 Présentation de l'instrument	15
2.3.2 Caractéristiques de la FRX	16
2.4 Étalonnage de la PXRf	17
2.4.1 Mode Sol	19
2.4.2 Mode Mines.....	19
2.4.3 Mode Alliage	20
2.5 Prélèvement et Préparation	20
2.5.1 Les étapes de Prélèvement	20
2.5.2 Préparation des Pastilles	24
3 Résultats et discussion	27
3.1 Etudes radiologique et comparative	29
3.2 Analyse Qualitative et Quantitative des Spectres	36
Conclusion générale	39
Bibliographie	41
ANNEX I	/
ANNEX II	/

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

TITRE DES FIGURES	PAGE
1.1 Niveaux d'énergie et les transitions électroniques	03
1.2 Effet-photoelectrique	04
1.3 Effet Compton	05
1.4 Création de pair	05
2.1 la composition de base d'un tube à rayon X	14
2.2 principe de la Fluorescence X	14
2.3 L'appareil FRX	15
2.4 support un capots connecté avec d'un ordinateur	16
2.5 Spectre d'émission des RX selon les 3 modes d'irradiations (faisceau).	17
2.6 les modes de calibration de la FRX	18
2.7 les standards utilisés pour la calibration de la FRX.	19
2.8 Les résultats des statistiques	20
2.9 la carte géographique des 3 régions de prélèvement des herbes médicinales	21
2.10 les étapes de la procédure expérimentale d'analyse par FRX	24
2.11 Les étapes des préparations des pastilles	25
2.12 Etuve Memmert UN55	26
2.13 Balance.	26
2.14 Mortier en Agate	26
2.15 Tamis de 250 µm	26
2.16 le tube à pastiller	26
2.17 Pastilleuse	26
2.18 Les bouchons fournis.	26
2.19 le film en polyéthylène	26
2.20 un cristalliseur	26
2.21 boulette de papier.	26
2.22 solution stérile (Éthanol 96%)	26
2.23 un entonnoir.	26
2.24 Etiquette + sac de plastique stérile	26
3.1 Concentration de Pb en ppm en fonction des plantes médicinales.	29
3.2 concentration de Cd en ppm en fonction des plantes médicinales.	30
3.3 concentration de Fe en ppm en fonction des plantes médicinales.	32
3.4 concentration de Zn en ppm en fonction des plantes médicinales	33
3.5 concentration de Ni en ppm en fonction des plantes médicinales	35
3.6 quantification d e Al, Fe, Cr, Pb, Ni, Zn par le mode Alliage	37
3.7 quantification de Cd par le mode mines	38

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

TITRE	PAGE
Tableau 1.1 : Impact des métaux sur la santé humaine.	10
Tableau 2.1 : Caractéristiques FRX.	15
Tableau 2.2 : La limite du spectre peut être calculée par rapport au matériau de l'anode.	17
Tableau 2.3 : Les herbes médicinales et leurs utilisations.	21
Tableau 3.1 : les résultats de l'analyse en ppm des échantillons étudiés par FRX en mode mines.	28
Tableau 3.2 : Une comparaison simple entre notre étude et une autre étude dans chacun d'Ouargla et de Touggourt sur la concentration de Pb à la fois dans le thym et armoise par l'appareil X-ray fluorescence (FRX) en ppm. .	29
Tableau 3.3 : Une comparaison simple entre notre étude et d'autres études pour le Pb.	30
Tableau 3.4 : Une comparaison simple entre notre étude et une autre étude dans Blida sur la concentration de Cd à la fois dans le thé par l'appareil SAAF (spectroscopie d'absorption atomique en flamme) en ppm.	31
Tableau 3.5 : Une comparaison simple entre notre étude et d'autres études pour le Cd.	31
Tableau 3.6 : Une comparaison simple entre notre étude et une autre étude dans chacun d'Ouargla et de Touggourt sur la concentration de Fe à la fois dans le thym et armoise par l'appareil X-ray fluorescence (FRX) en ppm. .	32
Tableau 3.7 : Une comparaison simple entre notre étude et d'autres études pour le Fe.	33
Tableau 3.8 : Une comparaison simple entre notre étude et une autre étude dans chacun d'Ouargla et de Touggourt sur la concentration de à Zn la fois dans le thym et armoise par l'appareil X-ray fluorescence (FRX) en ppm. .	34
Tableau 3.9 : Une comparaison simple entre notre étude et d'autres études pour le Zn.	34
Tableau 3.10 : Une comparaison simple entre notre étude et une autre étude dans chacun d'Ouargla et de Touggourt sur la concentration de à Ni la fois dans le thym et armoise par l'appareil X-ray fluorescence (FRX) en ppm.	35
Tableau 3.11 : Une comparaison simple entre notre étude et d'autres études pour le Ni.	36

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS

ICP-MS	Spectrométrie de la masse à plasma à couplage inductif
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique
SEA	Spectroscopie d'émission atomique
AAN	Analyse par activation neutronique
SAAF	Spectroscopie d'absorption atomique à flamme
FRX	Spectroscopie de fluorescence X
TFRX	Réflexion complète par fluorescence rayons X
ICP-AES	Spectrométrie de la masse à plasma à couplage inductif
ICP-MS	Spectrométrie de la masse couplée à plasma inductif
ICP-OES	Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif
OMS	L'organisation mondiale de la santé
OAA	L'organisation pour l'alimentation et l'agriculture
ppm	Partie par million
ND	Non détecté
LD	En dessous des limites de détection
A	Masse molaire
Z	Numéro atomique

RÉSUMÉ

الملخص:

من المعروف عند الجزائريين استهلاك الأعشاب الطبية بكثرة وذلك دون التقيد بجرعات محددة او معرفة ما يمكن ان تحويه هذه النباتات من معادن ثقيلة سامة المنتشرة بكثرة جراء المبيدات الزراعية والتلوث البيئي , لهذا هدفنا في هذه المذكرة على تحليل بعض النباتات الأكثر استهلاكاً من طرف المواطن الجزائري (النعناع , الزعتر, البقدونس , أكليل الجبل , الضرو, الشاي, البابونج, الغار, الشيح , الزنجبيل) لتحديد نسبة المعادن الثقيلة الموجودة فيها (الزرنخ، الكادميوم، الرصاص، الزئبق، النيكل، الزنك، الحديد) من خلال استعمال تقنية ومضان الاشعة السينية ومعرفة ادا كانت صالحة للاستهلاك او لا , بمقارنة نتائج التحليل مع المستوى المحدد من طرف المنظمة العالمية للصحة حيث وجدنا ان نسبة المعادن الثقيلة متزايدة بنسبة كبيرة في جميع العينات المدروسة ماعدا الزئبق و الزرنخ كانا اقل من حد الكشف.

الكلمات المفتاحية:

المعادن الثقيلة، الأعشاب الطبية، منظمة الصحة العالمية، تقنية ومضان الاشعة السينية.

Résumé

Il est connu chez les Algériens de consommer des herbes médicinales en abondance, sans respecter de doses précises ni savoir ce que ces plantes peuvent contenir des métaux lourds toxiques largement répandus à la suite des pesticides agricoles et de la pollution de l'environnement. Pour cette raison, notre objectif dans ce mémoire est d'analyser certaines plantes les plus consommées par le citoyen algérien (Menthe, Thym, Persil, Romarin, Lentisque, Thé, Camomille, Laurier, Armoise, Gingembre) pour déterminer le pourcentage de métaux lourds qu'elles contiennent (As, Cd, Pb, Hg, Ni, Zn, Fe) grâce à l'utilisation de la technique de fluorescence X et savoir s'il est propre ou non à la consommation, en comparant les résultats de l'analyse avec le niveau spécifié par l'Organisation mondiale de la santé. Nous avons constaté que la proportion de métaux lourds était importante dans tous les échantillons étudiés, à l'exception du mercure et de l'arsenic elle était inférieure à la limite de détection.

Mots-clés:

Métaux lourds, herbes médicinales, Organisation mondiale de la santé (OMS), FRX.

Abstract:

Algerians are known to consume medicinal herbs in abundance, without respecting doses or knowing what these plants may contain in terms of the toxic heavy metals that have become widespread as a result of agricultural pesticides and environmental pollution. For this reason, our aim in this dissertation is to analyse some of the plants most commonly consumed by Algerians (Mint, Thyme, Parsley, Rosemary, Mastic, Tea, Chamomile, Laurel, Mugwort, and Ginger) to determine the fraction of heavy metals they contain (As, Cd, Pb, Hg, Ni, Zn, Fe) using the X-ray fluorescence technique and to determine whether or not they are fit for consumption, by comparing the results of the analysis with the level specified by the World Health Organisation. Where we found that the proportion of heavy metals increased by a significant percentage in all the samples studied, with the exception of mercury and arsenic, was below the detection limit.

Key words:

Heavy metals, medicinal herbs, World Health Organization (WHO), XRF.

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

L'homme a toujours compté sur la nature pour subvenir à ses besoins fondamentaux, y compris la nourriture, les vêtements, le logement et les soins médicaux. En conséquence, nous constatons que l'utilisation humaine des plantes comme traitement de plusieurs maladies a évolué avec le développement de l'humanité. Les civilisations anciennes étaient au courant d'un large éventail d'utilisation des plantes médicinales qui ont joué un rôle important dans leur vie quotidienne. [72]

Les techniques agricoles modernes, l'industrialisation rapide et l'accroissement de l'activité humaine ont tous contribué à une augmentation de la contamination de l'environnement par les métaux lourds. En raison de l'utilisation de pesticides, d'engrais, ainsi que fuites de métaux lourds provenant des mines métallurgiques, d'importantes étendues de terres sont devenues polluées par les métaux lourds. Le problème se pose lorsque des quantités excessives de métaux lourds sont libérées dans l'environnement en raison de l'activité naturelle et/ou humaine, malgré le fait que beaucoup d'entre elles sont naturellement présentes dans la croûte terrestre en différentes quantités.

La contamination par les métaux lourds pénètre dans la chaîne alimentaire parce que les plantes s'y agglomèrent habituellement. Les métaux lourds s'infiltrent dans les tissus animaux et humains par la chaîne alimentaire contaminée, ce qui les rend vulnérables à un large éventail de maladies, allant de la dermatite à plusieurs formes de cancer [77]. Par conséquent l'OMS a dû fixer des limites pour réduire ces dommages à l'humanité. L'intérêt de ce travail est de connaître la concentration des métaux lourds (As, Pb, Hg, Cd, Ni, Zn et Fe) dans les plantes médicinales largement consommées en Algérie et de les détecter à l'aide de la technique FRX.

Dans ce mémoire notre étude a montré la présence de ces éléments lourds dans les herbes étudiées dans des proportions plus ou moins importantes. Hg et As ont été trouvés en faibles pourcentages dans toutes les herbes étudiées. Tandis que Pb, Zn et Ni ont été trouvés dans le gingembre avec des valeurs estimées à 23510.2, 15288.8 et 12926.7 en ppm. Et la présence de Cd dans le laurier à un taux estimé de 24.5 ppm et de Fe dans l'armoïse à un rapport de 146622.8 ppm.

➤ Ce travail est compris trois chapitres :

Dans le premier, on présente une étude générale sur les notions de base concernant les métaux lourds.

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation des plantes médicinales et du mécanisme de fonctionnement de la technique FRX.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des résultats et à leur comparaison avec OMS plus Annexes.

CHAPITRE 01 :

GENERALITES

Chapitre 01 : Généralités

1.1 Définition :

La spectroscopie est une technique d'analyse basée sur l'étude des spectres optiques, qui est utilisée pour identifier ou quantifier des substances inconnues, que ce soit sous formes liquide, solide ou gazeuse [1]

1.1.1 Introduction générale à la spectroscopie :

Un atome est composé d'un ensemble d'électrons tournant autour d'un noyau. L'état d'un électron, appelé orbitale, est caractérisé par quatre nombres quantiques n , l , m et j : [4]

- n : nombre quantique principal ($n > 0$).
- l : nombre quantique angulaire ($0 \leq l \leq n - 1$).
- m : nombre quantique magnétique ($-l \leq m \leq +l$)
- \vec{j} : moment cinétique ($\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$) ; où \vec{s} est le moment de spin ($s = \frac{1}{2}$) et \vec{l} le moment angulaire. Pour $l = 0$, j ne peut prendre que la valeur $+1/2$.

Suivant le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons, dans un atome donné, ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

Les électrons atomiques qui composent la chaîne électronique sont positionnés sur des niveaux d'énergies distinctes. Rassembles-en des différentes couches (K, L, M ...) et sous-couches [3] : K=2 ; L=8 ; M=8 ou 18 ; N=8, 18 ou 32.

Toutes les transitions électroniques ne sont pas équiprobables, les transitions les plus probables sont d'origine dipolaire électrique et obéissent aux règles de sélection quantiques suivantes [2] :

$$\Delta n \geq 1 \qquad \Delta l = \pm 1 \qquad \Delta j = \pm 1 \text{ ou } 0$$

n , l et j sont respectivement les nombres quantiques principal, orbital et interne.

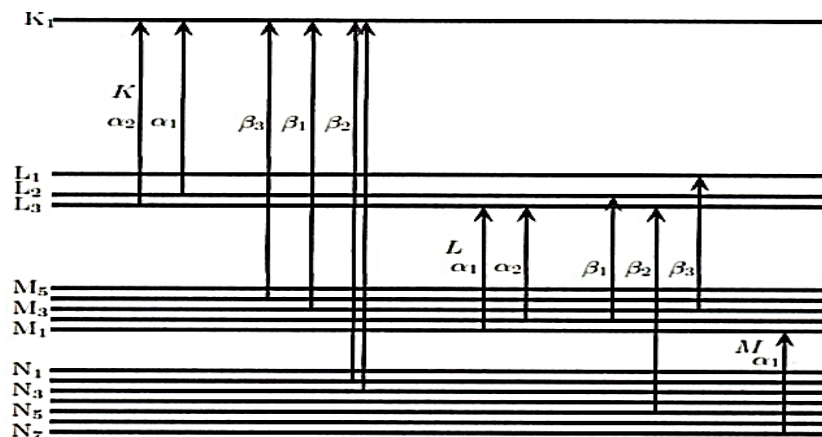


Figure 1.1 : Niveaux d'énergie et les transitions électroniques [6]

Chapitre 01 : Généralités

Les spectres d'énergie des photons libérée sont formés par une séquence de lignes discontinues résultant du réarrangement, où les transitions entre les niveaux atomiques correspondent à des énergies discrètes [2].

Une ligne appelée k_α est libérée lorsqu'un électron de la couche K est arraché et remplacé par un électron de la couche L. La ligne équivalente est appelée K_β si l'électron qui arrive sur la couche K provient de la couche M, K_γ s'il provient de la couche N, etc. La raie équivalente est désignée K_β si l'électron qui arrive sur la couche K provient de la couche M, K_γ s'il provient de la couche N, et ainsi de suite. Si l'occupation se trouve sur la couche L, les électrons des couches M, N et O produiront respectivement les lignes l_α , L_β et L_γ . Les raies sont désignées $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$ afin de distinguer les rayons X émanant de ces sous-couches.

1.1.2 Interaction rayonnement matière :

a) Effet photoélectrique :

Le photon incident disparaît après avoir communiqué toute son énergie à un électron d'un atome du milieu.

L'énergie cinétique de l'électron expulsé E_c , est égale à l'énergie $E_{h\nu}$ du photon incident moins l'énergie W de son énergie de liaison.

$$E_c = E_{h\nu} - W \quad (1)$$

Après l'éjection de l'électron par l'effet photoélectrique, il se produit un réarrangement et la libération de photons de fluorescence, qui sont soit des photons X pour les atomes lourds, soit des photons UV pour les atomes légers.

Les photons émis peuvent également expulser un autre électron à la surface de l'atome, appelé électron d'Auger. [5]

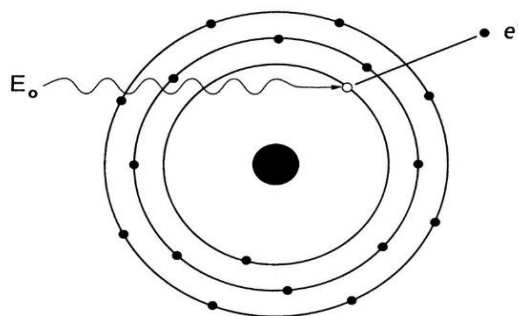


Figure 1.2 : Effet photoélectrique [17]

b) Effet Compton :

Ce processus consiste en une diffusion élastique d'un photon incident sur un électron faiblement lié, un photon incident éjecte un électron du cortège

Chapitre 01 : Généralités

électronique de l'atome en lui cédant une partie de son énergie, et un photon diffusé avec un changement de direction et d'énergie (Figure 1.3) [4]

$$E' = E \frac{1}{1 + \frac{h\nu}{m_0 c^2} (1 - \cos\theta)} \quad (2)$$

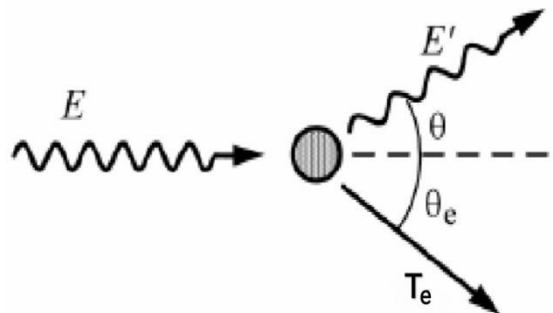


Figure 1.3 : Effet Compton [16]

c) Création de pair ou matérialisation :

Lorsque l'énergie des photons atteint un certain niveau, leur matérialisation en un pair électron-positron peut être observée, lorsque l'énergie incidente du photon X est supérieure à deux fois l'énergie de masse d'un électron au repos ($E = 2m_0c^2 = 1,02 \text{ MeV}$), les photons se matérialisent en un pair électron-positron. C'est ce qu'on appelle le seuil d'énergie de 1,02 MeV. Un photon peut être complètement absorbé et un pair électron-positron peut être libéré en raison du fort champ électrique qui entoure un noyau. Le pair électron-positron reçoit l'énergie cinétique de l'énergie excédentaire ($>1,02 \text{ MeV}$). À la suite de collisions dans le milieu, le positron est généralement détruit, ce qui entraîne l'émission de deux photons d'annihilation à 180 degrés l'un de l'autre [7]

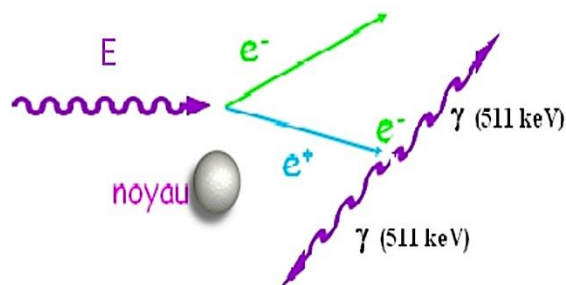


Figure 1.4 : Création de pair [16]

1.1.3 Analyse Spectral

1.1.3.1 Analyse qualitative

Les énergies des raies sont déterminées par la règle de Moseley, qui stipule que l'émission de rayons X d'un élément est proportionnelle au carré de son numéro atomique,

Chapitre 01 : Généralités

comme le montre la relation suivante :

$$E = Rhc(z - \delta)^2 \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right] \quad (3)$$

Avec

hc : 12400 (eV. Å)

δ : constante d'écran

c : vitesse de la lumière (m.s⁻¹)

R : constante de Rydberg (Å⁻¹)

Z : numéro atomique

n, p : nombres quantiques correspondants au niveau d'énergie initial et final [8]

1.1.3.2 Analyse quantitative

Les concentrations des éléments détectés sont déterminées à partir de aires des raies X correspondantes. Le choix de la méthode de quantification dépend de l'épaisseur et de la nature de l'échantillon. La variation de l'intensité de la raie X relative à l'élément « i » : [8]

$$I_i = k \cdot C_i \quad (4)$$

k : facteur de la calibration [8]

C_i : concentration de l'élément "i" [8]

I_i : intensité mesurée de la raie relative à l'élément "i" [8]

En réalité cette intensité est susceptible d'être modifiée par les effets de matrices (absorption de rayonnements X primaire et secondaire). Parmi les méthodes de correction utilisées, nous pouvons citer : les méthodes quantitatives simples, émission-transmission et paramètres fondamentaux.

- Méthode de l'émission-transmission [10.11.12] :

Dans le cas de l'émission-transmission, l'absorption de la radiation primaire et secondaire (raies caractéristiques) dans l'échantillon est mesurée expérimentalement. L'analyse d'un échantillon, consiste à irradier d'abord l'échantillon seul, ensuite la cible épaisse, et enfin l'ensemble de l'échantillon et de la cible en position juxtaposée l'un sur l'autre. Pour un échantillon d'épaisseur intermédiaire, la concentration d'un élément i est donnée par la relation :

$$m_i = I_i F_i / S_i \quad (5)$$

où I_i est l'intensité nette de la raie caractéristique de l'élément i, S_i est son facteur de calibration et F_i est son facteur d'absorption qui est défini par:

Chapitre 01 : Généralités

$$F_i = \frac{\mu_i(E_0, E_{char})x_i}{1 - \exp(-\mu_i(E_0, E_{char})x_i)} = \frac{\log(I_i^T / (I_i^{T+S} - I_i))}{1 - I_i^T / (I_i^{T+S} - I_i)} = \frac{\log(A)}{1 - 1/A} \quad (6)$$

I^T et I^{T+S} sont respectivement les intensités nettes des raies caractéristiques de l'élément i , correspondant respectivement aux analyses de la cible épaisse seule et l'ensemble cible-échantillon. $\mu_s(E_0, E_{char})$ est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour la radiation primaire et celle caractéristique de l'élément i , et x_s est l'épaisseur de l'échantillon. En ce qui concerne les éléments qui ne sont pas présents dans la cible épaisse, leurs facteurs d'absorption sont déterminés à partir d'une régression linéaire des autres facteurs mesurés.

1.1.4 Bruit de fond

Outre l'effet photoélectrique, d'autres processus d'interaction rayonnement-matière, tels que les diffusions élastiques et inélastiques (Rayleigh et Compton), sont responsables du bruit.[13]

➤ **L'effet Compton** : le rayonnement du tube est diffusé par l'échantillon avec une perte d'énergie [14]

➤ **L'effet Rayleigh** : le rayonnement du tube par l'échantillon (l'échantillon se comporte comme une sorte de miroir qui renvoie le signal de tube vers le détecteur, sans modification d'énergie) [14]

La diffusion Rayleigh est plus importante pour les échantillons « lourds » (c'est-à-dire comportant majoritairement des atomes de numéro atomique élevé), la diffusion Compton est plus importante pour des échantillons « légers ». [15]

1.1.5 Effet de Matrices

Les effets de matrice comprennent deux phénomènes [15] :

L'absorption des rayons X : les rayons X émis par le tube est absorbés par l'échantillon avant d'atteindre l'atome cible, c'est l'absorption primaire ; les rayons X fluorescents sont absorbés par l'échantillon à leur sortie, c'est l'absorption secondaire. Les rayons X fluorescents sont absorbés par l'échantillon à leur sortie, c'est l'absorption secondaire

La fluorescence secondaire, également connue sous le nom de surexcitation, se produit lorsqu'un atome surexcite un atome voisin en émettant des rayons X fluorescents ; par conséquent, les atomes sont exposés à la fois aux rayons X du tube et à d'autres atomes.

✓ Les minéraux ont été identifiés selon une composition chimique spécifique et un arrangement atomique interne pour eux ce que leur confèrent des propriétés naturelles distinctes des autres, car ils ont été classés en catégories y compris les métaux lourds et à partir de là nous

Chapitre 01 : Généralités

les étudierons et les identifierons en particulier.

1.2 Métaux lourds

Definition:

Un métal est une substance souvent produite à partir d'un minerai ou d'un autre métal, qui présente un éclat métallique, est un bon conducteur de chaleur et d'électricité. Il est dur et malléable, et peut se combiner avec d'autres éléments pour créer des alliages utilisables dans l'industrie. la définition utilisée dans la plupart des sources est que les minéraux ayant une densité supérieure à 5 g/cm³ sont classés comme métaux lourds. [18.19]

1.2.1 Arsenic (⁷⁴₃₃As):

L'arsenic, élément du groupe 15 ; symbole As et de masse atomique : 74,921595 ± 0,000006 uma, de la famille des métalloïdes, Les sols contiennent des minéraux primaires arséniés issus directement de l'altération de la roche-mère du sous-sol où les espèces les plus fréquentes des minéralisations primaires sont l'arsénopyrite (FeAsS) avec d'énergie (kev) des lignes (K α = 10.53, K β =11.73, L α =1.28, L β =1.32), peut être détecté à l'aide de la ICP-MS, ICP-AES, WD-XRF, ED-XRF, XRF, ses propriétés physico-chimiques sont [20.21.22.59] :

ρ : 5.7 g.cm ⁻³ à 14 °C	configuration électronique : [As] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Température de fusion : 814 °C	Température d'ébullition : 615 °C
Masse molaire : 74.9216 g/mol	Numéro atomique : 33

1.2.2 Plomb (²⁰⁷₈₂Pb):

Le plomb, élément du groupe 14 ; symbole Pb et de masse atomique : 207,2 ± 0,1u. Présent dans les minerais sous formes de sulfure de plomb ou galène, de carbonate ou cérusite et de sulfate ou anglésite avec d'énergie (keV) des lignes (K α = 74.96, K β =84.92, L α =10.56, L β =12.61) Peut être détecté à l'aide de la ICP-MS, ICP-AES, WD-XRF, ED-XRF, XRF, ses propriétés physico-chimiques sont. [20.21.22 ,9]

ρ :11.34 g.cm ⁻³ à 20 °C	configuration électronique: [Pb]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²
Température de fusion : 327 °C	Température d'ébullition : 1755°C
Masse molaire : 207.2 g/mol	Numéro atomique : 82

1.2.3 Mercure (²⁰⁰₈₀Hg):

Le mercure, élément du groupe 12 ; symbole Hg et de masse atomique : 200,59 ± 0,02 u, Métal pauvre ou métal de transition, liquide et peu visqueux dans les conditions normales de

Chapitre 01 : Généralités

température et de pression. La source naturelle de mercure est le cinabre HgS avec d'énergie (keV) des lignes ($K\alpha=70.82$, $K\beta=80.26$, $L\alpha=9.98$, $L\beta=11.82$), peut être détecté à l'aide de la SAA, spectroscopie de fluorescence X (FRX), ses propriétés physico-chimiques [20, 21,25,60]:

ρ : 13,6 g.cm ⁻³ à 20°C	configuration électronique [Hg] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Température de Fusion : - 38,9 °C	Température d'ébullition : 356,6 °C
Masse molaire : 200.59 g/mol	Numéro atomique : 80

1.2.4 Cadmium (¹¹²₄₈Cd):

Le cadmium, élément du groupe 12 ; symbole Cd et de masse atomique : 112,414 ± 0,004 u, métal pauvre ou métal de transition. Son minerai, est très rare. En le trouve dans les eaux naturelles comme ion Cd²⁺ avec d'énergie (keV) des lignes ($K\alpha=23.17$, $K\beta=26.12$, $L\alpha=3.13$, $L\beta=3.32$) peut être détecté à l'aide de la SAA, ses propriétés physico-chimiques [20, 21,25.41]

ρ : 8.7 g.cm ⁻³ à 20 °C	configuration électronique [Cd] 4d ¹⁰ 5s ²
Température de fusion : 321°C	Température d'ébullition : 767 °C
Masse molaire : 112.4 g/mol	Numéro atomique : 48

1.2.5 Nickel (⁵⁸₂₈Ni):

Le nickel, élément du groupe 10, symbole Ni et de masse atomique : 58,6934 ± 0,0002 u. C'est un métal de transition. Le nickel est fréquemment associé au cobalt dans les dépôts miniers, il est particulièrement apprécié pour les alliages qu'il forme avec d'énergie (keV) des lignes ($K\alpha=7.47$, $K\beta=8.26$, $L\alpha=0.85$, $L\beta=0.87$), peut être détecté à l'aide de la SAA, ses propriétés physico-chimiques [20,21,25.61] :

ρ : 8.9 g.cm ⁻³ à 20 °C	configuration électronique [Ni] 3d ⁸ 4s ²
Température de fusion : 1453°C	Température d'ébullition : 2732 °C
Masse molaire :58.693g/mol	Numéro atomique :28

1.2.6 Zinc (⁶⁵₃₀Zn):

Élément du groupe 12, le zinc est un élément dont le symbole Zn, les sources naturelles du zinc sont l'altération de roches, le volcanisme et la végétation, il fait partie du bloc des éléments de transition avec d'énergie (keV) des lignes ($K\alpha=8.63$, $K\beta=9.57$, $L\alpha=1.01$, $L\beta=1.03$), peut être détecté à l'aide de la ICP-MS, ICP-AES, WD-XRF, ED-XRF, XRF, spectroscopie de fluorescence X (FRX), ses propriétés physico-chimiques [23,21,22,24] :

ρ : 7,11 g.cm ⁻³ à 20 °C	configuration électronique [Zn] 3d ¹⁰ 4s ²
Température de fusion : 420 °C	Température d'ébullition : 907 °C

Chapitre 01 : Généralités

Masse molaire : 55,847 g/mol

Numéro atomique : 26

1.2.7 Fer (${}^{55}_{26}\text{Fe}$):

Élément du groupe 8, est un élément dont le symbole Fe. Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts avec d'énergie (KeV) des lignes ($K\alpha=6.40$, $K\beta= 7.06$, $L\alpha=0.70$, $L\beta=0.72$), peut être détecté à l'aide de la ICP-MS, ICP-AES, WD-XRF, ED-XRF, XRF, ses propriétés physico-chimiques [44,21,22,26] :

ρ : 7,8 g.cm⁻³ à 20 °C

Configuration électronique [Fe] 3d⁶4s²

Température de fusion : 1536°C

Température d'ébullition : 2750°C

Masse molaire : 55.847 g/mol

Numéro atomique : 26

1.3 Impact radiographique des métaux lourds :

1.3.1 Les effets sur la santé :

Les métaux lourds ont un impact sur tous les aspects de l'existence humaine et posent donc un sérieux dilemme. En effet, la cellule est l'unité la plus petite et la plus fondamentale de la vie biologique, et les métaux lourds peuvent conduire à sa dégénérescence. Ils comprennent certains agents cancérogènes. [27]

Tableau 1 1 : Impact des métaux sur la santé humaine [28]

Elements	Effets
Arsenic	Cancérogène, lésions (moelle osseuse, sang, foie), irritation de muqueuses, lésions de la peau
Cadmium	Potentiellement, cancérogène ostéoporose, troubles digestifs, pulmonaires et rénaux
Fer	Troubles digestifs, lésions du rein, irritation (peau muqueuses)
Mercur	Troubles neurologiques et du comportement, irritation des voies respiratoires, lésions du rein
Nickel	Cancérogène, asthme, rhinites chroniques, troubles respiratoire digestifs
Plomb	Cancérogène, convulsion, Troubles neurologiques (enfants plus sensible)
Zinc	Irritation de muqueuses, respiratoires, frissons

Chapitre 01 : Généralités

1.3.2 Les effets sur l'environnement:

Les ordures ménagères (y compris les insecticides à base de cuivre et de zinc, les piles au cadmium, les batteries au plomb et d'autres matériaux) sont responsables d'un quart de la pollution par les métaux lourds. Le type et l'acidité du sol, ainsi que d'autres variables, influencent le destin des métaux lourds.

Les métaux lourds ne s'accumulent pas dans les sols acides (PH<5.5) contenant peu d'humus. Ils deviennent un danger pour la santé lorsqu'ils pénètrent dans la nappe phréatique ou lorsque les plantes les absorbent.

Il n'y a pas de menace immédiate pour la santé puisque les sols basiques (PH >7.8) riches en humus absorbent les métaux lourds. Cependant, le sol est empoisonné depuis longtemps et la quantité de métaux lourds qu'il contient augmente avec le temps. Lorsque l'environnement est modifié, ces derniers sont plus susceptibles d'être libérés (acidification du sol due aux changements de température, d'humidité, etc). [29]

CHAPITRE 02 :
MATERIELS
ET METHODES

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

2.1 La Spectroscopie de fluorescence à rayon X : principe

La spectrométrie de fluorescence X (FRX) est une technique d'analyse qualitative et quantitative, non destructive permettant de déterminer les éléments qui possèdent des numéros atomiques ($Z > 11$) qui composent un échantillon, qui utilise la fluorescence des rayons X (l'absorption d'un rayonnement incident et sa réémission sous la forme d'un rayonnement de plus basse énergie). [30, 31,32]

Cette technique peut être utilisée pour différents matériaux : minérale, les métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres...cependant, elle ne peut pas détecter les éléments légers (faible de Z) comme l'analyse de H (1,1), Li (6,3), Be (9,4) est impossible. [33]

2.2 Rayonnement de fluorescence : de l'irradiation à la détection :

Lorsqu'un matériau est exposé à des rayons X ou radioactifs provenant d'une source radioactive ou d'un tube à rayons X, il émet des rayons X spécifiques aux éléments présents dans l'échantillon [34].

La composition de l'échantillon peut être déduite du spectre de rayons X que la substance émet. L'examen de ce spectre permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon [35]. Les longueurs d'onde du rayonnement de fluorescence sont utilisées pour identifier les éléments (analyse qualitative), et l'intensité de ces rayons X secondaires est utilisée pour calculer les concentrations des éléments présents dans l'échantillon (analyse quantitative) [36].



a) Irradiation :

La figure 2.1 illustre les éléments fondamentaux d'un tube à rayons X. On y trouve un filament et une anode, tous deux logés dans une chambre à vide.

Le filament reçoit un courant électrique qui provoque l'émission d'électrons. Les électrons sont accélérés du filament vers l'anode en appliquant une haute tension (6 à 50 KV) entre les deux. L'émission de rayons X, qui apparaît à travers une fenêtre en béryllium lorsque les électrons frappent l'anode et sont ralentis. [37]

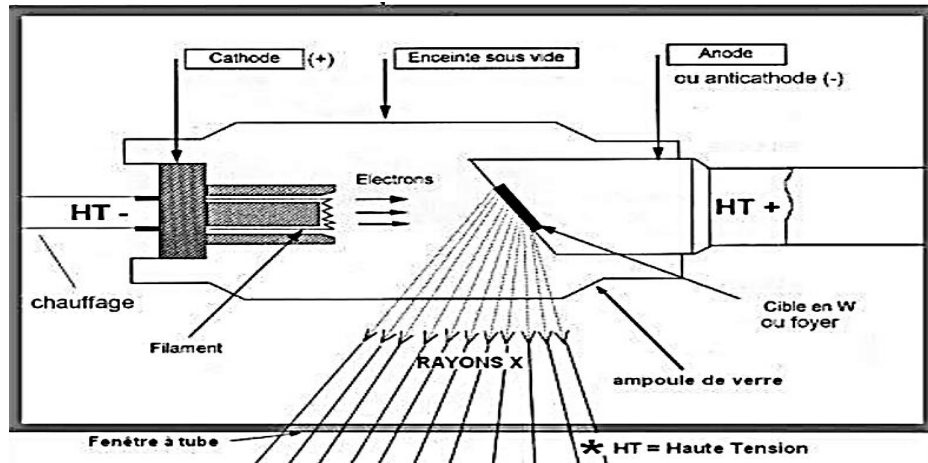


Figure 2.1 : la composition de base d'un tube à rayon X [53]

b) Ray de Fluorescence :

L'émission de rayons X est dirigée vers la surface de l'échantillon. Les électrons de la couche externe des atomes sont excités à un niveau supérieur grâce à l'énergie fournie. L'électron excité redescend ensuite à une forme plus stable, libérant une énergie unique (énergie d'excitation). [38]

Certains des rayons X entrent en collision avec les électrons des couches K et L de l'échantillon, éjectant des électrons de leurs orbites atomiques. Cela laisse des lacunes dans la couche K ou L qui sont immédiatement remplis par les électrons transitant par les couches externes L, M ou N. Chaque transition électronique émet un rayon X caractéristique (photon de fluorescence) avec une énergie égale aux différences d'énergie entre les deux couches pour l'élément spécifique. [39]

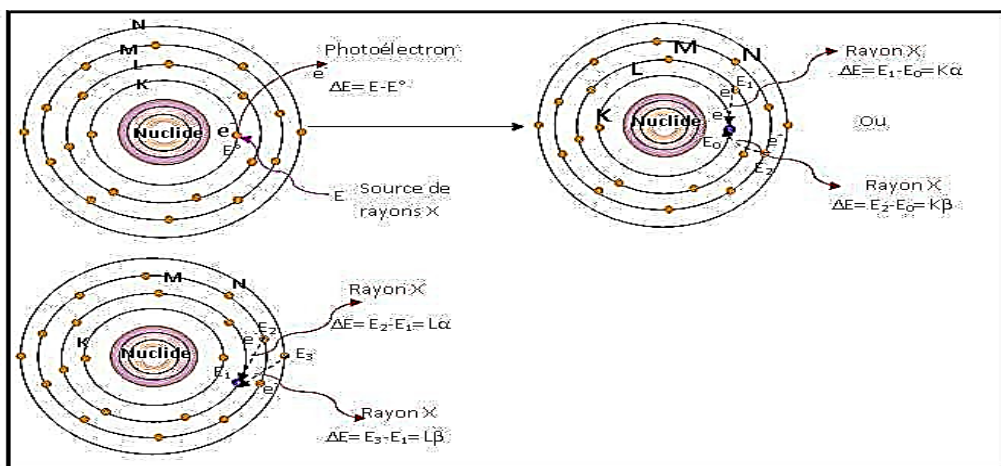


Figure 2.2 : principe de la Fluorescence X [8]

c) Analyse spectrale

Chaque élément donne un spectre de rayon X unique lors de cette phase. Le FRX comptant le nombre de signaux émis par seconde, la surface du pic obtenu permet de connaître la concentration

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

de l'élément dans l'échantillon. La limite de détection est déterminée par élément, sur base de statistiques de comptage. Cette limite dépend de la matrice de l'échantillon et de la période de mesure plutôt que d'avoir une valeur fixe. Selon le type d'équipement, le temps de mesure nécessaire pour atteindre une limite de détection acceptable varie de 30 secondes à 2 minutes. L'écran affiche les concentrations en ppm (ou mg/kg). Les résultats sont téléchargés et stockés dans l'instrument en vue d'une analyse ultérieure. [38]

2.3 Le Dispositif Expérimental : Fluorescence à RX portable

2.3.1 Présentation de l'instrument

La figure 2.3 et le tableau 2.1 présentent les différents éléments caractérisant le spectromètre du FRX. L'architecture de l'instrument a été réalisée de manière à être portable ou non avec une fenêtre étroite qui lui rend très adapté pour la spectrométrie in situ et/ou en laboratoire.



Figure2.3 : L'appareil FRX

Tableau 2.1 : Caractéristiques FRX

	X200
Poids (Kg)	1.5 Kg
FWHM (K_{α} , Mn)	Résolution de 135 eV sur la K_{α} (5.9 keV)
Transfert de donnée	Wifi, BT, USB
Dimension en cm	18.5*26.7*11.5
Détecteur	SDD standard avec une surface 20mm ²
Moniteur	Type de smartphone à écran est tactile couleur

La fenêtre de détection est constituée d'un cristal de germanium (ou volume SDD), du type N cylindrique de 20 mm de diamètre. À l'intérieur, un petit tube à rayons X d'un diamètre d'environ 20 mm, fonctionnant à une tension comprise entre 6 et 40 keV est à un courant compris entre 2 et 25

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

microampères. Malgré la taille du tube à rayons X, le rayonnement au niveau de la fenêtre de sortie est d'environ 30 R /h [39].

Pour modifier le spectre d'émission, différents filtres peuvent être placés devant le tube le peut être un papier buvard sur lequel on dépose une solution. En général, le filtre comporte un cercle d'apparence brillante qui empêche la solution de diffuser sur tout le papier mais la circonscrit dans un disque. Le détecteur est doté d'une fenêtre en béryllium ($Z=4$) qui laisse passer les rayons X de faible énergie sans émettre de rayons X distinctifs supplémentaires. Ce détecteur à semi-conducteur est maintenu à basse température par effet Peltier afin d'éviter le bruit de fond électronique. [39,40]. La gamme d'analyse quantitative de l'appareil va, de la plus légère au plus lourd, du soufre au plomb.

Enfin, le spectromètre portable X200 est entouré par un support un capot en aluminium et connecté avec d'un ordinateur embarqué, détachable ou intégré, qui stocke les données et les transmet à un ordinateur par le biais d'un câble ou d'une connexion sans fil.



Figure 2.4 : support un capot connecté avec d'un ordinateur

2.3.1 Caractéristiques de la FRX:

a) Points forts et limites de la FRX portable [20]

La FRX nous permet de gagner en coûts et en temps, comparée aux autres techniques comme NAA. En effet dans une moyenne de 2 minutes d'irradiation, les concentrations sont obtenues. De plus, elle est facile à utiliser avec un système de détection de petite taille facilement transportable pour un travail sur site. Les principaux avantages de la FRX sont : non destructive, rapide, adaptée pour les liquides et/ou les solides, peut analyser de petites zones, allant de 100 à 150 μm de la profondeur.

Parmi les divers avantages de la FRX, le portable FRX se limite dans les points suivants :

Ne peut détecter d'éléments les plus légers $Z < 11$ sauf par technique particulière

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

- Nécessite l'utilisation d'une référence similaire à l'échantillon d'analyseur (standard) pour une précision extrêmement élevée.
- Absence de capacité de profilage en profondeur.

b) Application:

La spectrométrie FRX à plusieurs utilisations dans plusieurs domaines [20] :

- Génie des matériaux pour analyse de : matériaux de construction, verres et céramiques, œuvres d'art, lubrifiants, produits pétroliers
- Industrie métallurgique pour l'analyse de différents métaux sidérurgiques
- Commerce d'or et d'argent : authentification des métaux précieux
- Géologie : analyse de gisements, etc.

2.4 Étalonnage de la PFRX:

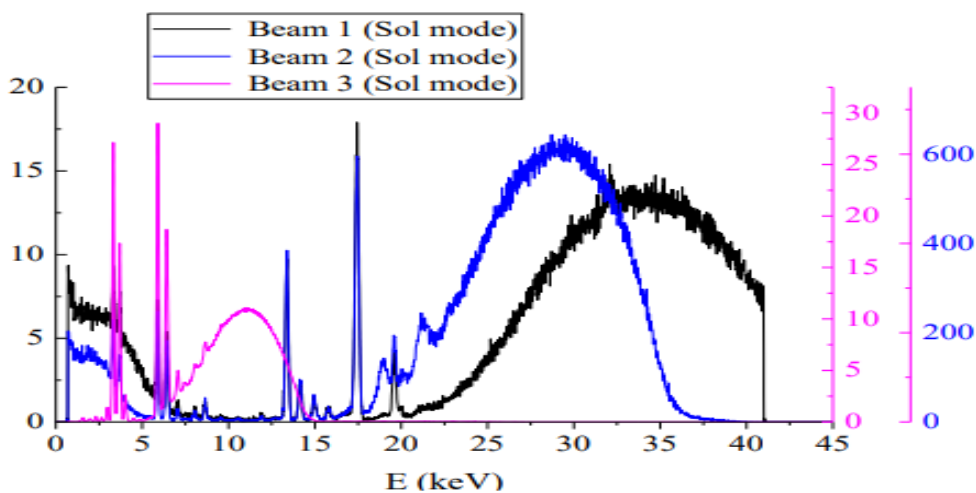
Les différents modes d'analyse fournis sont les modes « alliages », « sols » et « Mines ».

En revanche, dans chaque mode d'irradiation la limite du spectre est calculée par rapport au matériau de l'anode :

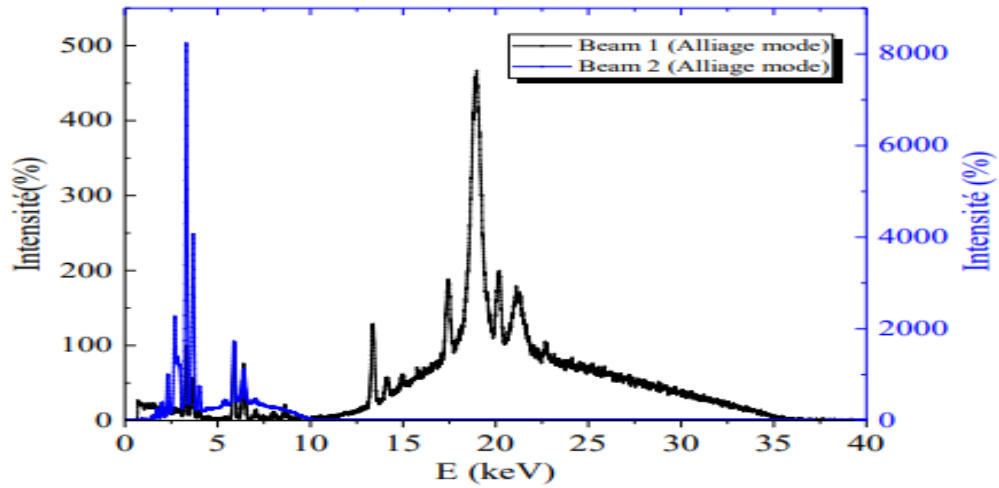
Tableau 2.2 : La limite du spectre peut être calculée par rapport au matériau de l'anode

Faisceau	Type de circuit (Anode)	Voltage (V)	Courant (μA)
1	Rh	40	31.1
2		8	20.0
3		50	

A. Mode Sol (3 Faisceaux)



B. Mode Alliage (2 Faisceaux)



C. Mode Manning (mines) (2Faisceaux)

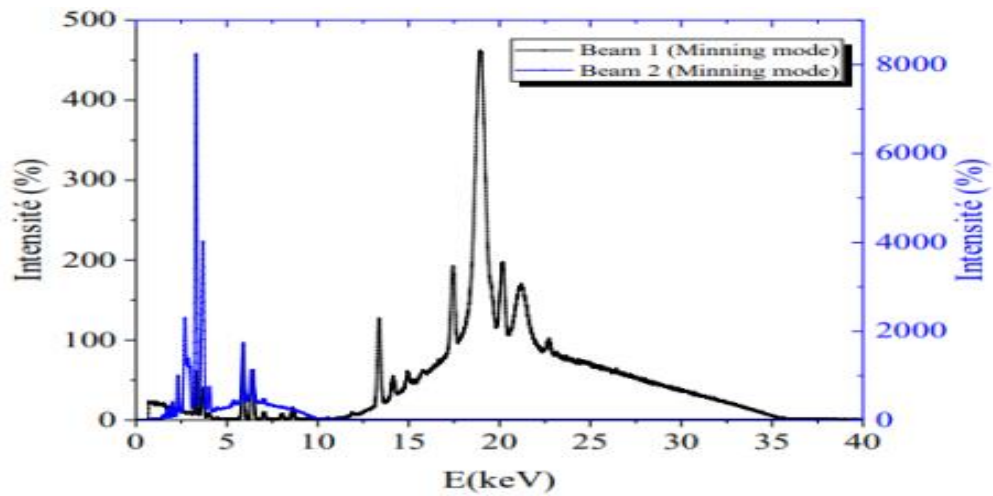


Figure 2.5 : Spectre d'émission des RX selon les 3 modes d'irradiations (faisceau)

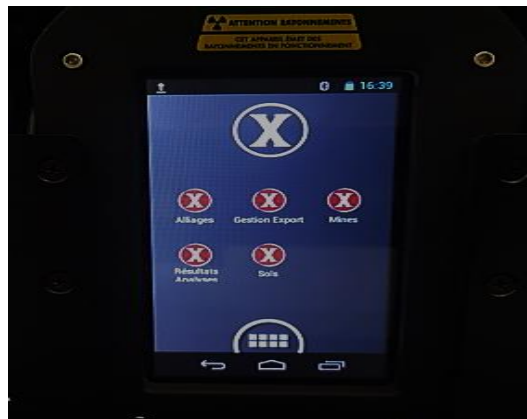


Figure 2.6 : les modes de calibration de la FRX

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

Trente-deux éléments sont analysables avec les programmes fournis, mais pas tous sous les mêmes modes : S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hf, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb et Bi.

- Les éléments « légers » ne sont analysables que sous le mode « sol ».

Le détecteur doit être calibré avant chaque utilisation à l'aide d'un échantillon standard, quel que soit le mode utilisé. Lorsque l'utilisateur dispose d'un échantillon correspondant au mode, il doit le placer sur la fenêtre de mesure et, une fois le mode sélectionné, l'étalonnage se fait automatiquement. Une fois le mode sélectionné, la fenêtre de mesure et l'étalonnage se font automatiquement. Si des échantillons appropriés ne sont pas disponibles, l'étalonnage empirique est utilisé. [42]



Figure 2.7 : les standards utilisés pour la calibration de la FRX

2.4.1 Mode Sol :

L'application la plus détaillée et étudiée reste le mode sol est spécifiquement développé pour l'analyse des sols et des sédiments.

Ce mode est utilisé pour évaluer la composition élémentaire des échantillons de sol dans le contexte de l'agriculture, de l'environnement, de la géologie et d'autres domaines connexes. Il est configuré pour détecter des éléments spécifiques d'intérêt dans les sols, tels que les nutriments, les métaux lourds, les éléments-traces, l'analyse des sols peut aider à la détection de la pollution, à la gestion des terres et à d'autres applications liées aux études environnementales.[43]

Parmi les éléments étudiés sont [78] : Zn (65,30) - Pb (207,82) - As (74,33) - Cr (51,24), Fe (55,26) - Cd (112,48).

2.4.2 Mode Mines :

Conçu pour l'analyse des échantillons miniers, tels que les minerais, les concentrés minéraux et les échantillons de sol dans le contexte de l'exploitation minière. Ce mode est généralement optimisé pour la détection d'éléments d'intérêt dans les minerais et les minerais. La caractérisation des gisements miniers et la sélection des zones d'exploration (pour dépistage /prospection, il suffit de montrer les régions de concentration accrue) [43]

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

Parmi les éléments étudiés sont [43] : l'or (196,79) - Cu (63,29) - Zn (65,30) - Pb (207,82) - Cr (51,24) - Ni (58,28) - Al (26,13) - Fe (55,26) - Cl (35,17).

2.4.3 Mode Alliage:

Les alliages sont constitués d'un métal de base comme la Fe ou le Cu. Si l'alliage est solide, le mode analytique peut le mesurer. Ce mode peut être utilisé pour l'examen d'une poudre minérale, mais le mode "sol" peut également fonctionner et être tout aussi satisfaisant

Le mode alliage est utilisé pour l'analyse des alliages métalliques, il est principalement utilisé pour déterminer les compositions chimiques des alliages comme : [42]

D'Al (26, 13) de Cu (63,29) de Ni (58, 28) - Pb (207,82) - Zn (65,30) - As (74,33) - Cr (51, 24) - Fe (55,26) - Cl (35,17)

Le mode alliage est configuré pour détecter et quantifier les éléments spécifiques qui sont couramment présents dans les alliages. Il peut être utilisé pour des applications comme le contrôle de qualité des métaux, l'identification des alliages inconnus et la vérification de la conformité aux spécifications. [43]

2.5 Prélèvement et Préparation

2.5.1 Les étapes de prélèvement

a) Choix des plantes:

Nous avons présenté un document statistique, ANNEX I, aux citoyens algériens, et un questionnaire pour un certain nombre d'abonnés sur plusieurs pages et groupes sur Facebook., ce qui nous a permis de faire un inventaire des plantes médicinales les plus utilisées en Algérie, qui est illustré à la figure 2.8.

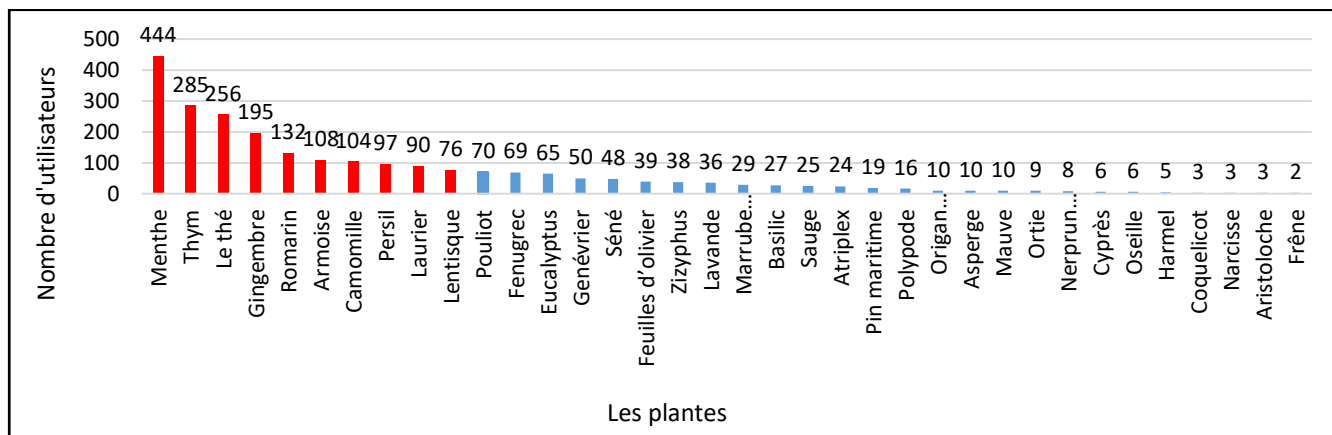


Figure 2.8 : Les résultats des statistiques

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

b) Classification des plantes :

Selon des résultats précédents, figure 2.8, nous avons choisi les 10 plantes les plus consommées pour analyse.

Nous avons apporté ces plantes de différentes régions, à savoir :

Région (1) : le marché populaire de la Commune d'El Affroun, la wilaya de Blida (Menthe, Gingembre, Armoise, Persil, Laurier, Thym, Thé).

Région (2) : commune d'Ahmer El Ain, la wilaya de Tipaza (Camomille).

Région (3) : Commune de Menaceur, la wilaya de Tipaza (Romarin, Lentisque).








Figure 2.9 : la carte géographique des 3 régions de prélèvement des herbes médicinales

a) Aperçu général sur les échantillons :

Tableau 2.3 : les herbes médicinales et leurs utilisations

Les plantes	Les photos	Utilisations
<p>1) Menthe</p> <p>Nom scientifique: <i>Mentha piperita</i> L</p> <p>Famille : Lamiacées (Lamiaceae)</p>		<ul style="list-style-type: none"> – Se débarrasser de la mauvaise haleine. [20] – Améliorer le fonctionnement du cerveau. [73] – Traitement des coliques et des douleurs d'estomac. [73]
<p>2) Thym commun :</p> <p>Nom scientifique: <i>Thymus vulgaris</i></p>		<ul style="list-style-type: none"> – Traitement de la toux et de la coqueluche chez les enfants, des rhumes, de la congestion nasale, de la pharyngite et des

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

<p>Famille : Lamiacées (Lamiaceae)</p>		<p>convulsions trachéales. [45]</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soulage les piqûres d'insectes (p. ex., scorpion). [76] - Apaisez la douleur dentaire et guérissez les gencives affaissées en les utilisant comme bain de bouche. [76]
<p>3) Le thé (le théier) Nom scientifique : Camellia Sinensis Famille : Théacées (Theaceae)</p>		<ul style="list-style-type: none"> - Aide à renforcer l'immunité du corps. [75] - Le thé noir et le thé vert ralentissent l'activité des enzymes qui causent la maladie d'Alzheimer. [75] - Aide à combattre les caillots en empêchant l'accumulation de cholestérol dans les vaisseaux. [75]
<p>4) Gingembre Nom scientifique : Zingiber officinale Roscoe Famille : Zingibéracées (Zingiberaceae)</p>		<ul style="list-style-type: none"> - Soulager les nausées et les vomissements [47] - Infections digestives. [47] - Soulagement des maux de tête. [47] - Soulager les symptômes de rhume et de toux.
<p>5) Romarin Nom scientifique : Rosmarinus Officinalis L. Famille : Lamiacées (Lamiaceae)</p>		<ul style="list-style-type: none"> - Antispasmodique. [74] - Diurétique. [74] - Antifatigue, Antistress. [74] - Soulage les douleurs rhumatismales. [74]
<p>6) Armoise blanche Nom scientifique : Artemisia herba-alba L. Famille : Astéracées (Asteraceae)</p>		<ul style="list-style-type: none"> - Réduire la température résultant de la fièvre. [76] - Utile pour arrêter les saignements de sang, surtout pendant la grossesse. [76] - Traitement des maux de tête, des

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

		<p>rhumatismes et des maux de dos. [76]</p> <ul style="list-style-type: none"> – Mélange ses cendres avec n'importe quelle graisse pour traiter l'alopécie. [76]
<p>7) Camomille Nom scientifique : Matricaria recutita Famille : Astéracées (Asteraceae)</p>		<ul style="list-style-type: none"> – Traitement des Troubles du système digestif, il est efficace dans l'indigestion, l'acidité, la gastrite, les coliques gastriques, les ulcères gastro-intestinaux et le côlon irritable. [70] – Un antipyrétique. [71] – Il est utilisé comme compresses pour les douleurs thoraciques lors d'infections pulmonaires. [71]
<p>8) Persil Nom scientifique : Petroselinum crispum mill. Famille : Apiacées</p>		<ul style="list-style-type: none"> – Il aide le corps à absorber le fer de la nourriture. [69] – Il renforce le cœur et les capillaires et nettoie le corps des toxines. [69] – Traite les problèmes d'infections, d'infections urinaires et de vessie. [69] – Réduit le risque de cholestérol. [69]
<p>9) Laurier Nom scientifique : laurus nobilis Famille : Lauracées (Lauraceae)</p>		<ul style="list-style-type: none"> – Réduire la glycémie. [69] – Efficace dans le traitement du diabète du type 2. [69] – Régule les fonctions cardiaques et abaisse le cholestérol. [69] – Traitement de l'acidité et des brûlures d'estomac. [69]
<p>10) Lentisque : Nom scientifique : Pistacia Lentiscus(L) Famille:Oléacées (Oleaceae)</p>		<ul style="list-style-type: none"> – Renforcer les fonctions du foie et le protéger des maladies telles que les kystes. [69] – Protéger le système digestif des

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

		<p>troubles, en particulier des ulcères d'estomac. [69]</p> <ul style="list-style-type: none"> – Réduire la pression artérielle. [69] – Il joue un rôle actif dans le traitement des brûlures et des infections cutanées. [69]
--	--	--

2.5.2 Préparation des Pastilles :

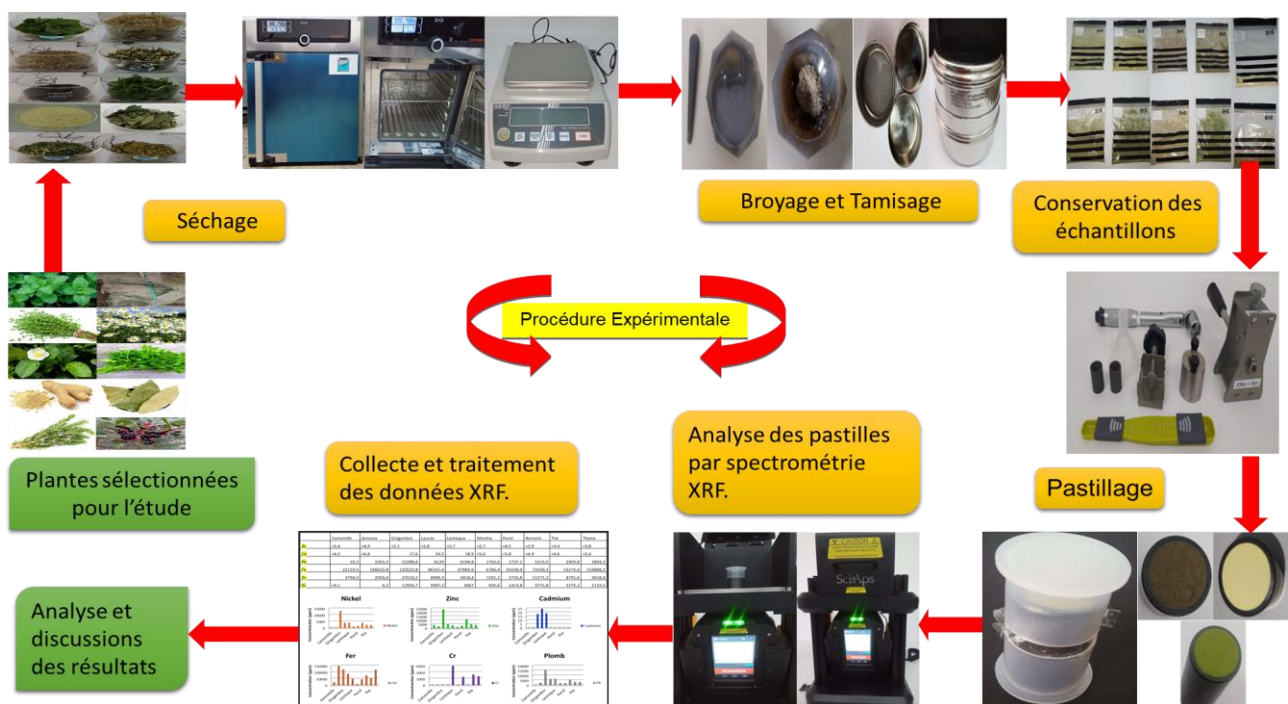


Figure 2.10 : les étapes de la procédure expérimentale d'analyse par FRX

a) Les étapes des préparations des échantillons :

1. Séchage :

À cette étape, nous mettons les plantes médicinales dans des cristallisoirs, on les insère dans une étuve Memmert UN55 pour effectuer le séchage à 60 degrés pendant 24 heures jusqu'à ce que la masse soit constante.

2. Broyage :

Après le séchage, nous avons broyé les herbes médicinales séchées à l'aide d'un mortier en Agate. L'objectif est d'obtenir des poudres fines de taille homogènes.

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

3. Tamisage :

Après la phase de broyage, la phase de tamisage est effectuée de sorte que nous avons passé tous les échantillons écrasés dans un tamis de 250 micromètres.

4. Conservation :

Par la suite, nous avons conservé ces échantillons dans des sacs de plastique stérile dans un endroit sombre pour éviter toute dégradation.

5. Pastillage :

Nous mettons 0,50 g de poudre d'échantillon dans le compresseur avec une puissance de 4KN pour faire des pastilles.

b) Les étapes des préparations des pastilles :

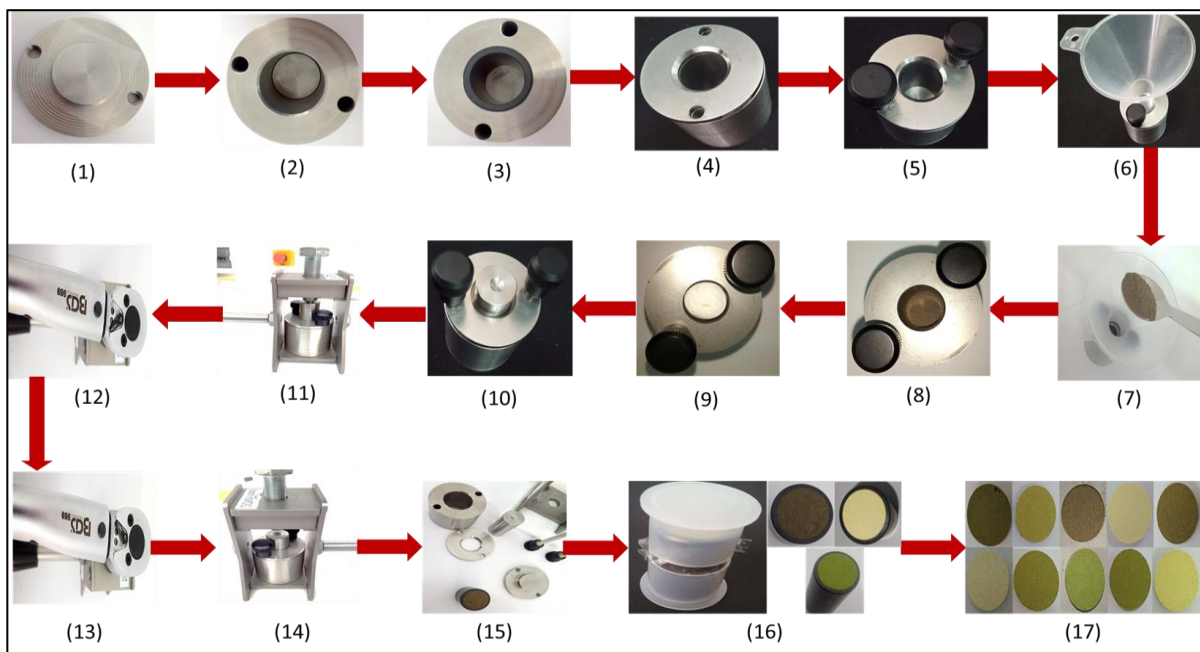


Figure 2.11 : Les étapes des préparations des pastilles

Nous avons préparé les pastilles par les étapes suivantes :

- (1) Nous avons placé le film PE sur le fond de la presse.
- (2) Ensuite nous avons positionné le corps (cylindre) de presse sur le film.
- (3) Nous avons inséré le tube à pastiller, tête arrondie en premier.
- (4, 5) Nous avons rassemblé la presse et serré les vis.

Chapitre 02 : MATERIELS ET METHODES

(6, 7, 8) Nous avons rempli le tube de poudre ($<250\mu\text{m}$) à l'aide d'un entonnoir, d'une cuillère, etc.

(9) nous avons inséré la boulette de papier.

(10) nous avons inséré le piston dans le corps de la presse.

(11,12) nous avons utilisé la clé dynamométrique en appliquant une force maximale de 4 KN.

(13, 14,15) On a démonté l'outil de cylindre de presse réel.

(16, 17) Extraction des pastilles / Prélèvement des pastilles.

c) Référence de matériel utilisé :



Figure 2.12: Etuve Memmert UN55



Figure 2.13: Balance

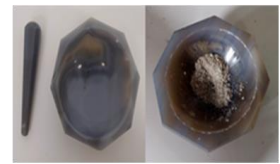


Figure 2.14: Mortier en Agate



Figure 2.15: Tamis de 250 µm

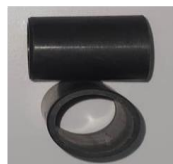


Figure 2.16 : le tube à pastiller



Figure 2.17 : Pastilleuse



Figure 2.18 : les bouchons fournis



Figure 2.19 : Film en polyéthylène



Figure 2.20 : Un cristalliseur



Figure 2.21 : Boulette de papier



Figure 2.22 : Solution stérile (Éthanol 96%)



Figure 2.23 : Un entonnoir



Figure 2.24 : Étiquette + sac de plastique stérile

CHAPITRE 03 :
RESULTATS ET
DISCUSSION

Chapitre 03 : RESULTATS ET DISCUSSION

La spectrométrie de fluorescence X, pratiquée sur les dix plantes médicinales sélectionnées dans ce travail, a indiqué la présence de nombreux éléments. En effet, l'analyse FRX a révélé la présence avec des teneurs plus ou moins élevées de métaux tels que As, Pb, Hg, Cd, Ni, Zn et Fe. Ont été identifiés et dosés par la technique FRX. Les résultats de l'analyse des métaux lourds dans les échantillons sélectionnés pour le mode mines dans le tableau 3.1

Tableau3.1 : les résultats de l'analyse en ppm des échantillons étudiés par FRX en mode mines

Plante	mode	Teneur en ppm				
		Pb	Cd	Ni	Zn	Fe
Thym	Mines	30,8 ±2,7			88,2 +/-3,4	3764,4 +/-40,1
Thé	Mines	25,0 +/-2,4			80,2 +/-2,9	1151,0 +/-22,8
Romarin	Mines	27,9 +/-2,5			126,8 +/-3,6	734,1 +/-17,6
Menthe	Mines	24,6 +/-2,8			43,0 +/-2,6	2377,5 +/-32,5
Persil	Mines	23,2 +/-2,7			102,6 +/-3,8	1423,8 +/-27,1
Lentisque	Mines	24,7 +/-2,3	18,5 +/-11,6		22,1 +/-1,8	282,3 +/-11,5
Laurier	Mines	28,1 +/-2,3	24,5 +/-12,5		41,3 +/-2,2	867,9 +/-18
Gingembre	Mines	19,4 +/-1,9	17,6 +/-11,1		56,8 +/-2,1	192,8 +/-9,0
Camomille	Mines	10,2 +/-2,2			82,9 +/-3	501.3+/-14,8
Armoise	Mines	37,9 +/-2,6		4,2 +/-2,3	58,5 +/-2,8	4683,2 +/-43,8

Chapitre 03 : RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Etudes radiologique et comparative

Plomb :

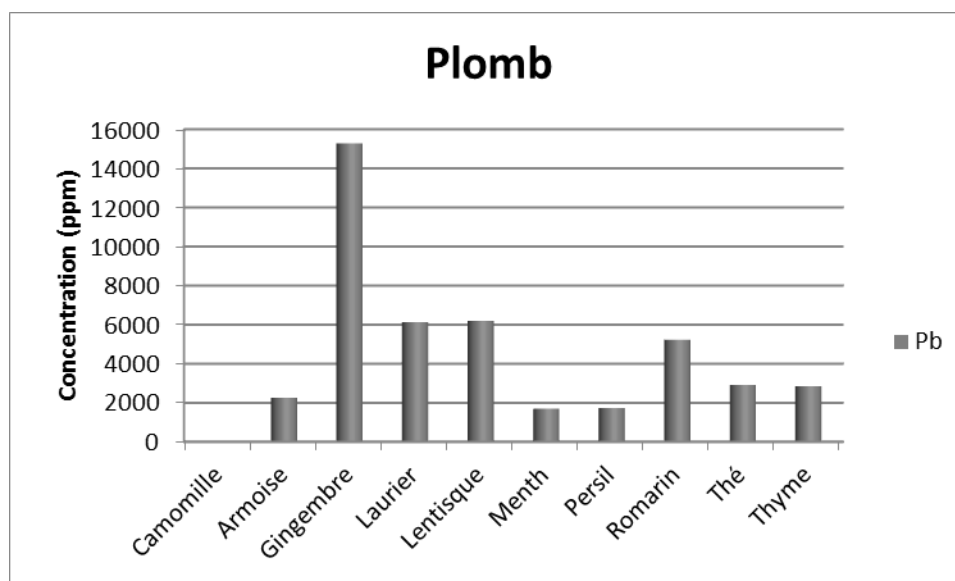


Figure 3.1 : Concentration de Pb en ppm en fonction des plantes médicinales

En regardant le graphique de la figure 3.1, nous constatons que la concentration de plomb dans toutes les études d'herbes médicinales étudiées dépasse [10 ppm] (mg/kg) la limite maximale autorisée pour le plomb dans les herbes médicales selon l'organisation mondiale de la santé et organisation pour l'alimentation et l'agriculture (OMS/OAA) [48], la teneur en Pb des échantillons analysés variait entre 10.2 et 15288.8 (mg/kg), les concentrations maximales de Pb en étaient dans le gingembre

Tableau 3.2 : Une comparaison simple entre notre étude et une autre étude dans chacun d'Ouargla et de Touggourt sur la concentration de Pb à la fois dans le thym et armoise par l'appareil de fluorescence à rayon X (FRX) en ppm [49]

		Pb			
		Concentration de l'échantillon dans notre étude	Concentration de l'échantillon dans leur étude		
L'organisation	Standard ppm	Armoise	Thym	Armoise	Thym
OMS/OAA	10	37,9	30,8	37600	ND

Chapitre 03 : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau 3.3 : Une comparaison simple entre notre étude et d'autres études pour le Pb

Plante	UAE [55]	Syrie [56]	Arabie saoudite [57]	Iraq [58]	Iraq [62]	Turquie [63]	Présent travail
Thym	23.52	1.379	/	/	5.77	/	2843.2
Thé	/	/	/	/	/	/	2905.8
Romarin	/	0.966	/	/	/	/	5223.5
Menthe	9.24	1.191	/	/	2.63	/	1702.6
Persil	12.83	/	/	98	/	/	1737.1
Lentisque	/	/	/	/	/	/	6194.8
Laurier	/	0.474	/	/	/	/	6129
Gingembre	/	2.056	/	/	0.86	/	15288.8
Camomille	11.40	2.694	/	/	2.16	3.123	10.2
Armoise	/	0.867	2.59	/	/	/	2263.2
Méthode	SAA	SAA	ICP-MS	FRX	ICP	ICP-OES	FRX

Cadmium :

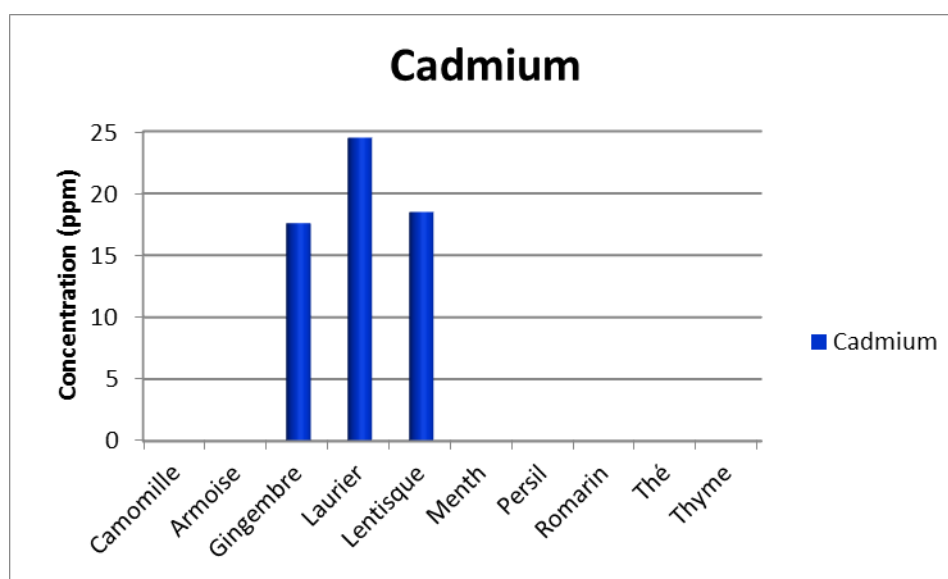


Figure 3.2 : concentration de Cd en ppm en fonction des plantes médicinales

Chapitre 03 : RESULTATS ET DISCUSSION

En regardant le graphique de la figure 3.2, nous constatons que la concentration de cadmium dans toutes les études d'herbes médicinales étudiées dépasse [0.3 ppm] (mg/kg) la limite maximale autorisée pour le Cadmium dans les herbes médicales selon l'organisation mondiale de la santé et organisation pour l'alimentation et l'agriculture (OMS/OAA) [53], la teneur en Cd des échantillons analysés variait entre 2.4 et 24.5 (mg/kg), les concentrations maximales de Cd dans laurier

Tableau 3.4 : Une comparaison simple entre notre étude et une autre étude dans Blida sur la concentration de Cd à la fois dans le thé par l'appareil SAAF (spectroscopie d'absorption atomique en flamme) en ppm [54]

		Cd	
		Concentration de l'échantillon dans notre étude	Concentration de l'échantillon dans leur étude
L'organisation	Standard ppm	Thé	Thé
OMS/OAA	0.3	LD	LD

Tableau 3.5 : Une comparaison simple entre notre étude et d'autres études pour le Cd

Plante	UAE [55]	Syrie [56]	Arabie saoudite [57]	Iraq [58]	Iraq [62]	Turquie [63]	Présent travail
Thym	0.63	1.468	/	/	2.32	/	<2.4
Thé	/	/	/	/	/	/	<4.6
Romarin	/	0.659	/	/	/	/	<4.9
Menthe	ND	0.434	/	/	0.1	/	<5
Persil	0.21	/	/	118	/	/	<5.8
Lentisque	/	/	/	/	/	/	18.5
Laurier	/	0.158	/	/	/	/	24.5
Gingembre	/	0.682	/	/	0.1	/	17.6
Camomille	0.82	0.819	/	/	0.1	0.365	<4.8
Armoise	/	1.353	0.033	/	/	/	<6.8
Méthode	SAA	SAA	ICP-MS	FRX	ICP	ICP-OES	FRX

Chapitre 03 : RESULTATS ET DISCUSSION

Fer :

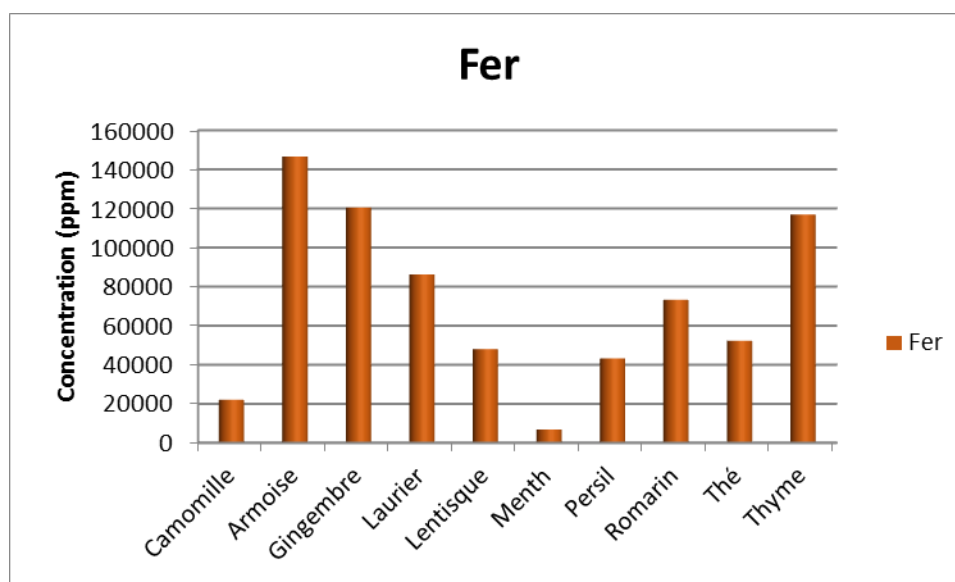


Figure 3.3 : concentration de Fe en ppm en fonction des plantes médicinales

En regardant le graphique de la figure 3.3, nous constatons que la concentration de fer dans toutes les études d'herbes médicinales étudiées est trop haute par rapport à la limite de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) pour le fer dans les herbes médicinales n'a pas encore été établie, un écart important a été observé dans armoise un taux estimé à 146622.8 ppm.

Tableau 3.6 : Une comparaison simple entre notre étude et une autre étude dans chacun d'Ouargla et de Touggourt sur la concentration de Fe à la fois dans le thym et armoise par l'appareil de fluorescence à rayons X (FRX) en ppm [49]

		Fe			
		Concentration de l'échantillon dans notre étude		Concentration de l'échantillon dans leur étude	
L'organisation	Standard ppm	Armoise	Thym	Armoise	Thym
OMS	/	4683,2	3764,4	778000	31100

Chapitre 03 : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau 3.7 : Une comparaison simple entre notre étude et d'autres études pour le Fe

Plante	UAE [55]	Libye [64]	Ethiopia [65]	India [66]	Présent travail
Thym	764.51	5.26	/	/	116888.2
Thé	/	/	/	/	52275.4
Romarin	/	/	/	/	73320.3
Menthe	821.02	2.09	/	32.42	6786.4
Persil	605.50	/	/	/	43238.4
Lentisque	/	/	/	/	47983.9
Laurier	/	/	/	/	86167.4
Gingembre	/	/	78.64	5.64	120523.8
Camomille	581.30	6.83	/	/	22124.5
Armoise	/	/	/	/	146622.8
Méthode	SAA	SAA	SAAF	SAA	FRX

Zinc :

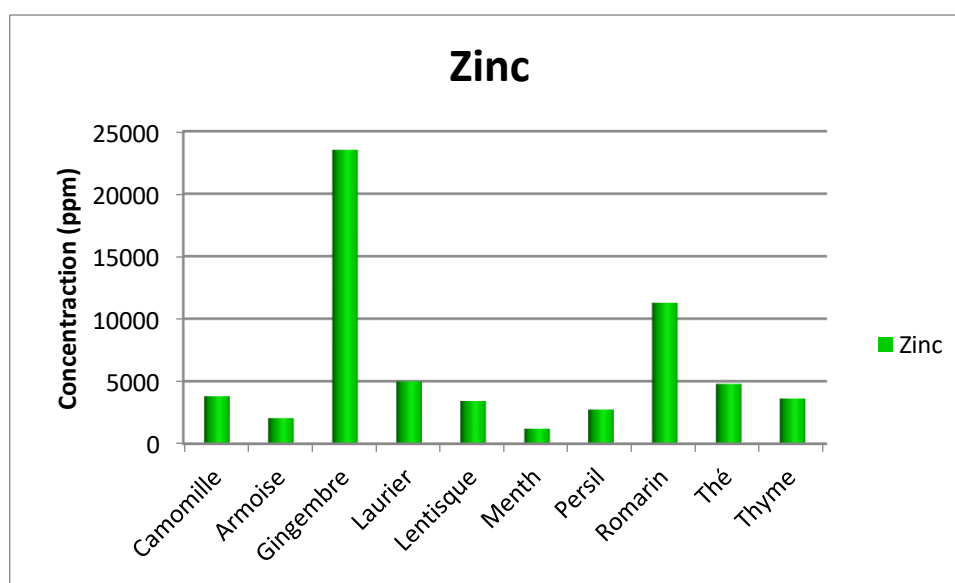


Figure 3.4 : concentration de Zn en ppm en fonction des plantes médicinales

Chapitre 03 : RESULTATS ET DISCUSSION

En regardant le graphique de la figure 3.4, nous constatons que la concentration de zinc dans toutes les études d'herbes médicinales étudiées dépasse [50 ppm] (mg/kg) la limite maximale autorisée pour le Zn dans les herbes médicales selon l'organisation mondiale de la santé et organisation pour l'alimentation et l'agriculture (OMS/OAA) [50.51], la teneur en Zn des échantillons analysés variait entre 1201.1 et 23510.2 (mg/kg), les concentrations maximales de Zn dans le gingembre.

Tableau 3.8 : Une comparaison simple entre notre étude et une autre étude dans chacun d'Ouargla et de Touggourt sur la concentration de à Zn la fois dans le thym et armoise par l'appareil de fluorescence à rayon X (FRX) en ppm [49]

		Zn			
		Concentration de l'échantillon dans notre étude		Concentration de l'échantillon dans leur étude	
L'organisation	Standard ppm	Armoise	Thym	Armoise	Thym
OMS/OAA	50	58,5	88,2	ND	55200

Tableau 3.9 : Une comparaison simple entre notre étude et d'autres études pour le Zn

Plantes	UAE [55]	Libya [64]	Ethiopia [65]	Iraq [62]	Iraq [67]	Présent travail
Thym	146.67	6.53	/	10.2	/	3618.4
Thé	/	/	/	/	/	4791.6
Romarin	/	/	/	/	/	11271.2
Menthe	52.97	11.3	/	6.6	36	1201.1
Persil	50.10	/	/	/	/	2735.8
Lentisque	/	/	/	/	/	3418.4
Laurier	/	/	/	/	/	4988.3
Gingembre	/	/	16.74	0.1	29	23510.2
Camomille	38.93	6.69	/	6.5	/	3794.3
Armoise	/	/	/	/	/	2050.4
Méthode	SAA	SAA	SAAF	ICP	SAA	FRX

Chapitre 03 : RESULTATS ET DISCUSSION

Nickel :

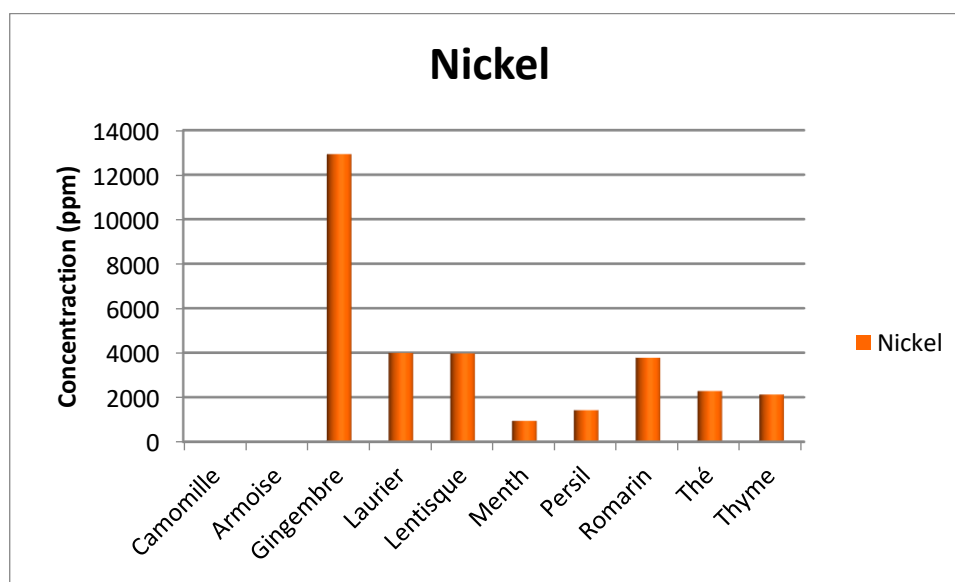


Figure 3.5 : concentration de Ni en ppm en fonction des plantes médicinales

En regardant le graphique de la figure 3.5. Nous constatons que la concentration de Ni dans toutes les études d'herbes médicinales étudiées dépasse [50 ppm] (mg/kg) la limite maximale autorisée pour le Ni dans les herbes médicales selon l'organisation mondiale de la santé (OMS) [52], la teneur en Ni des échantillons analysés variait entre 4.2 et 129226.7 (mg/kg), nous constatons que la concentration de Ni dans toutes les études d'herbes médicinales étudiées trop haut surtout dans gingembre un taux estimé à 12926.7 ppm.

Tableau 3.10 : Une comparaison simple entre notre étude et une autre étude dans chacun d'Ouargla et de Touggourt sur la concentration de Ni la fois dans le thym et armoise par l'appareil de fluorescence à rayon X (FRX) en ppm [49]

L'organisation	Standard ppm	Ni			
		Concentration de l'échantillon dans notre étude		Concentration de l'échantillon dans leur étude	
		Armoise	Thym	Armoise	Thym
OMS	50	4,2	ND	33800	2600

Chapitre 03 : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau 3.11 : Une comparaison simple entre notre étude et d'autres études pour le Ni

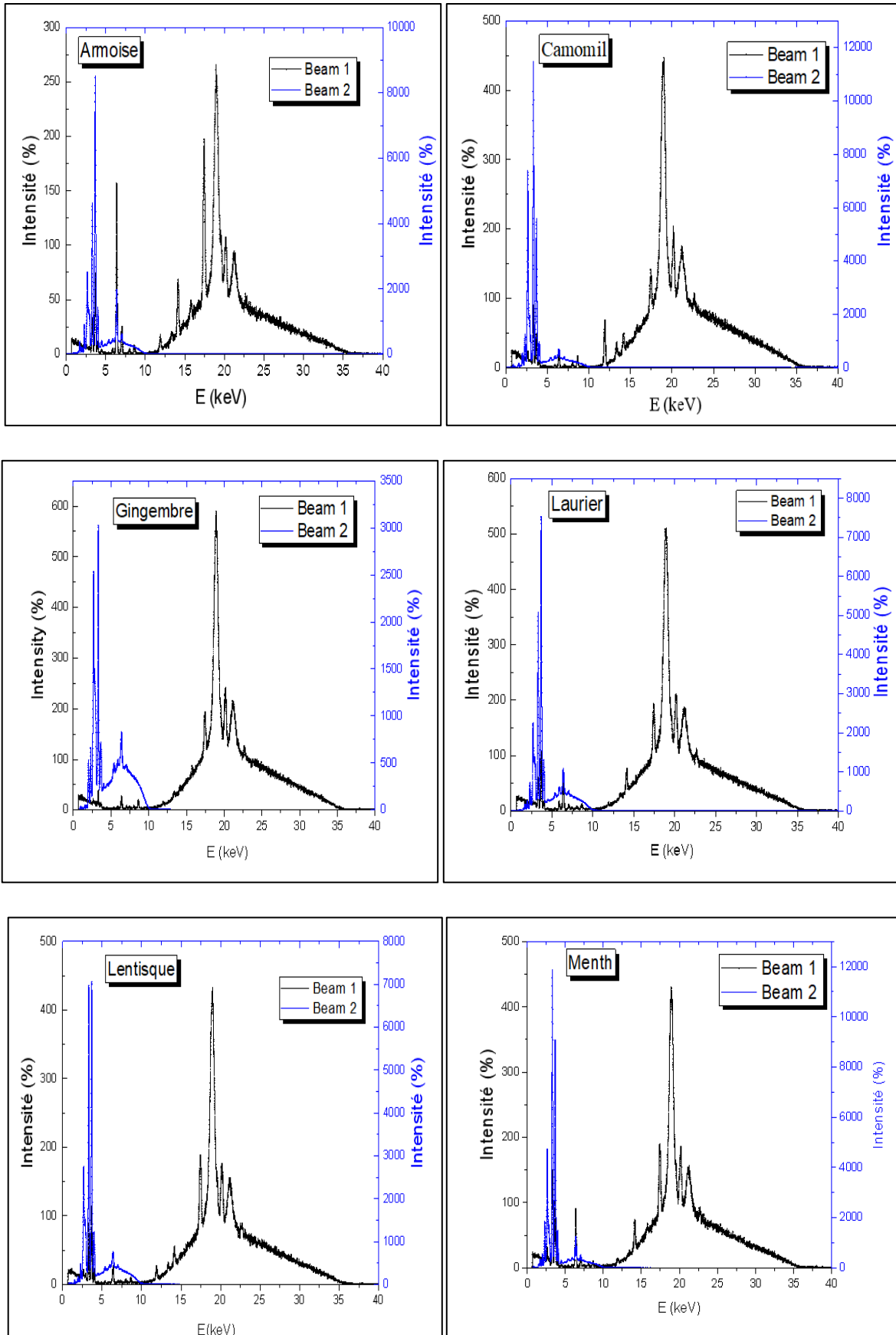
Plante	Ethiopia [65]	Iran [25]	Iraq [62]	Présent travail
Thym	/	/	1.44	2123.5
Thé	/	/	/	2275.2
Romarin	/	/	/	3775.8
Menthe	/	/	6.8	935.6
Persil	/	/	/	1413.8
Lentisque	/	/	/	3967
Laurier	/	/	/	3987.2
Gingembre	7.09	2.37	0.1	12926.7
Camomille	/	/	5.4	<9.1
Armoise	/	/	/	4.2
Méthode	SAAF	SAA	ICP	FRX

3.2 Analyse Qualitative et Quantitative des Spectres

Les résultats sont donnés sous forme de spectres pour toutes les herbes (intensité en fonction de l'énergie) pour les deux Zn (65,30) - Pb (207,82) - As (74,33) - Fe (55,26) - Cd (112,48), il reflète la concentration (intensité) des différents éléments détectés dans les échantillons étudiés.

Métaux lourds	Énergies des rayons X en keV [68]			
	K _α	K _β	L _α	L _β
Cd	23.17	26.12	3.13	3.32
Pb	74.96	84.92	10.56	12.61
Ni	7.47	8.26	0.85	0.87
Zn	8.63	9.57	1.01	1.03
Fe	6.40	7.06	0.70	0.72

Chapitre 03 : RESULTATS ET DISCUSSION



Chapitre 03 : RESULTATS ET DISCUSSION

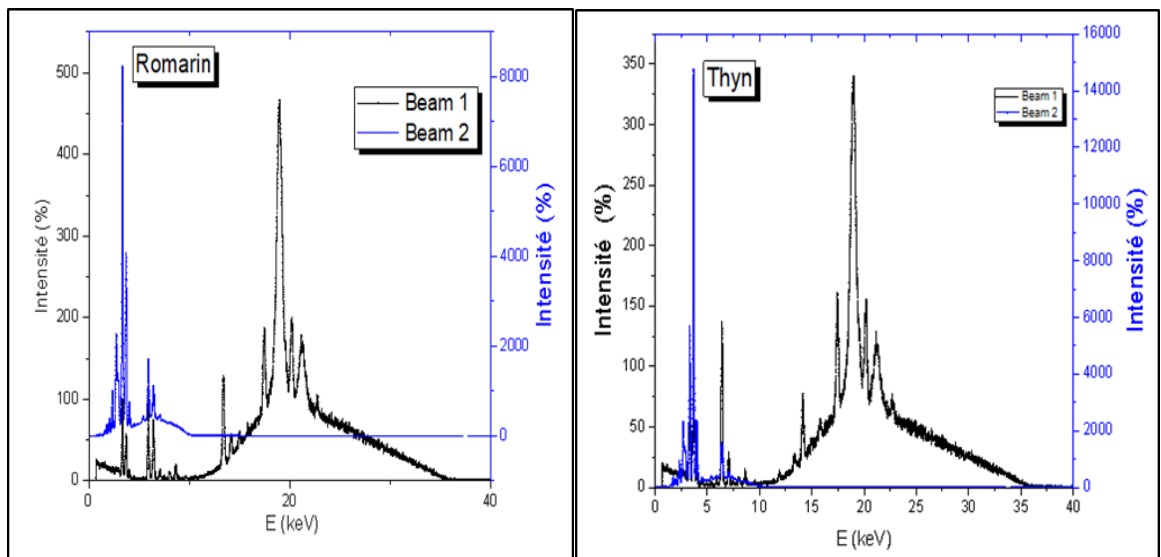
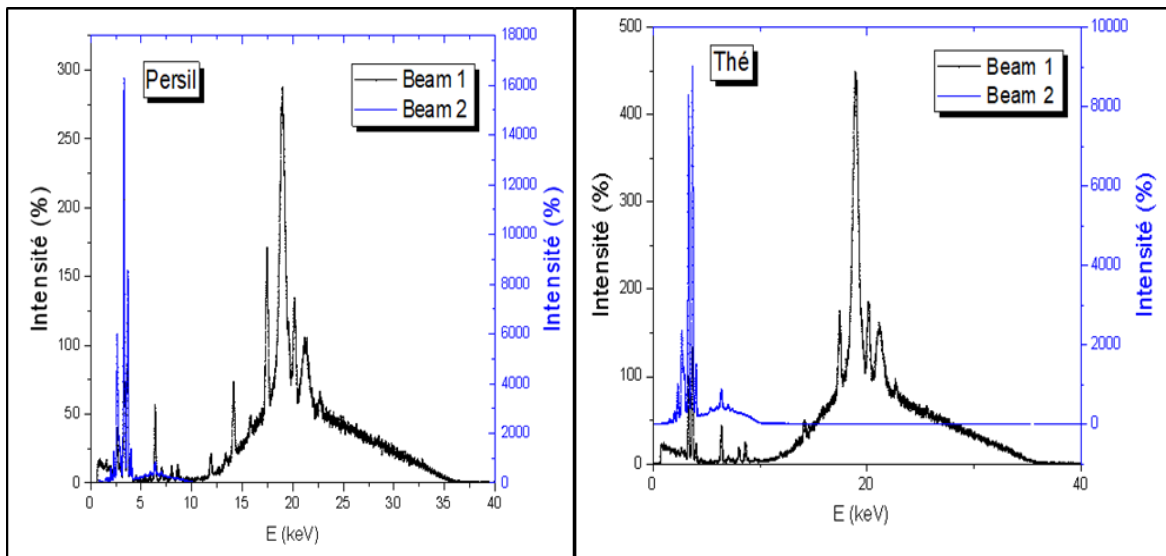


Figure 3.6 : quantification de Al, Fe, Cr, Pb, Ni, et Zn par le mode Alliage.

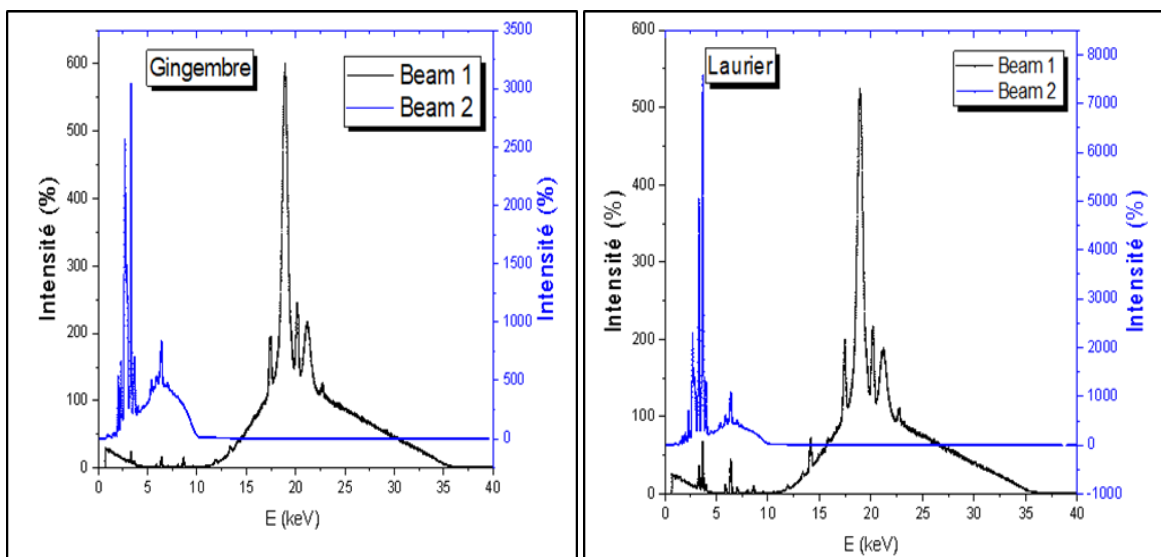


Figure 3.7 : quantification de Cd par le mode mine.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

Dans ce travail, nous avons discuté de l'évaluation dosimétrique des métaux lourds (Hg, Zn, As, Pb, Cd, Ni, Fe) par FRX dans les plantes médicinales les plus consommées en Algérie en suivant les étapes suivantes :

La première étape est d'introduire un document statistique pour déterminer ces plantes où nous avons sélectionné les 10 premiers (le thym, thé, Romarin, menthe, persil, lentisque, Laurier, gingembre, camomille et armoise).

Dans la deuxième étape on a choisi la technique FRX car elle n'est pas destructive, afin de garder les échantillons de tout changement affectant les résultats de l'analyse.

La dernière étape consistait à étudier les résultats de l'analyse et à les comparer avec ceux de l'OMS, et les résultats ont montré que les valeurs des métaux lourds dépassaient celles recommandées par l'OMS, à l'exception des minéraux (Hg et As).

Enfin, nous concluons que malgré les grands avantages des plantes médicinales, en raison des métaux lourds qu'elles contiennent, elles sont devenues un danger pour la santé humaine, donc, il est recommandé de consommer ces plantes médicinales de manière modérée afin d'éviter des doses excessives de ces minéraux.

LISTE
BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE BIBLIOGRAPHIQUES:

Bibliographies :

- [1] Expérience n°12 – SPECTROSCOPIE, Domaine d'Optique
- [2] Nouvelle base de données des rendements de fluorescence de la sous-couche L3 HAMOUDA Lemya 2014-2015
- [3] Boufas Siham, Synthèse et étude structurale de composés à base d'étain 2 et d'étain 4, université Mentouri de Constantine, 09/11/2004
- [4] Calcul semi-empirique du Rapport d'intensité d'émission de rayons X ($K\beta$ $K\alpha$) par des photons Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj MERABTINE Wafa 2019 /2020
- [5] Système de double calcul dosimétrique DAHI el hadj/ MEHERCHI Lamia 2010-2011
- [6] R.Gullayanon. A calibration methodology for energy dispersive X Ray fluorescence measurements based upon synthetically generated reference spectra. thèse de doctorat institut de technologies, p 10 (décembre 2011)
- [7] EVANS R.D X-ray and Interactions. In: Attix F.H Roesch W.C. Tochilin E. EDS. Radiation Dosimetry. Vol.I 2nd ed. USA: Academic Press, 1968, pp.300 p. ISBN 012066402
- [8] Mansouri .A.(2014). Détermination du taux des oligoéléments sélénium et zinc dans le cheveu des patients atteints par le psoriasis au moyen de la spectrométrie par fluorescence X et de l'activation neutronique instrumentale. Thèse de doctorat en science. Université Ferhat Abbas - Sétif 1
- [9] A. Chahid., 2016. Quantification des éléments traces métalliques (cadmium, plomb et mercure total) de certains produits de la pêche débarqués dans la zone Essaouira-Dakhla Evaluation des risques sanitaires. Thèse de doctorat, Agadir, Maroc, 191p.
- [10] Markowicz A. (1979), X-ray Spectrom, 8, N01, 15-18.
- [11] Markowicz A. and Haselberger N. (1992), Appl. radiat. Isot. Vol. 43, No. 6, pp. 777-779
- [12] Markowicz A., Haselberger N., El Hassan H. S. and Sewando M. S. A. (1992), Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 158, No. 2, 409- 415
- [13] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Co. (1969).
- [14] Rudolf, O., Muller, A., Hidger, L.T.D. (1972) . Spectrochemical analysis by X-Ray Fluorescence, London.
- [15] Galez, P. (2011). Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie de fluorescence atomique . Mesure Physique Annecy –MPh2 SE ME3
- [16] Gambini d-j ; Garnier, R. Lavoisier tec/ Doc, manuel pratique de radioprotection 1997
- [17] Myriam Servières. Reconstruction Tomographique Mojette. Géométrie algorithmique [cs.CG]. Université de Nantes ; Ecole Centrale de Nantes (ESN), 2005
- [18] Leygonie, R. (1993, juillet-septembre). Les métaux lourds dans l'air : sources, émission mesures, effets. Pollution atmosphérique.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUES:

- [19] Holleman, A.F., Wiberg, E.(1985). Lehrbuch der Anorganischen Chemie”, Berlin-New York, 568-570.
- [20] Karima BEY (2020), Analyse de quelques plantes médicinales Algériennes par techniques de fluorescence et diffraction des rayons X (XRF et DRX) : éléments de toxicité, MEMOIRE DE MASTER, Spécialité Physique des Rayonnements, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF 1
- [21] Livret de préparation à l'examen de RNCAN – Opérateur d'analyseurs portatifs à fluorescence X. Version 3 - Révisé 17/12/2010
- [22] I. Queralt, M. Ovejero, M. L. Carvalho, A. F. Marques and J. M. Llabres. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques. Published online 31 January 2005 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). DOI : 10.1002/xrs.795
- [23] F.Ghezr: Généralités sur les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement mémoire de master, Université Tlemcen,
- [24] T. Attar., 2019. Levels of serum copper and zinc in healthy adults from the west of Algeria. SPC Journal of Environmental Sciences, pp 26-28.
<https://doi.org/10.14419/jes.v1i2.30107>.
- [25] Ziarati P. (2012). Determiration of Contaminants in Some Iranian Popular Herbal Medicines. J Environment Analytic Toxicol 2 : 120.Doi:10.4172/2161-0525.1000120
- [26] D. Stewart., 2012. Iron element facts. Chemicool. [37] K. GAID et al, Adsorption de micropolluants sur charbon actif (essais d'interprétation), Sci de l'eau, 1991
- [27] K. GAID et al, Adsorption de micropolluants sur charbon actif (essais d'interprétation), Sci de l'eau, 1991
- [28] Catinon,M. (2011). La détermination de la pollution atmosphérique métallique : étude critique de l'utilisation des écorces d'arbres. Thèse de doctorat, Université Grenoble, p 31,32,33,36.
- [29] M. Dinitto ((Dossier SAM –les métaux lourds)), Ecole Nationale Supérieure des Mines de saint Etienne (1997).
- [30] Springer Handbook of Materials Measurement Methods. Horst Czichos, Tetsuya Saito, Leslie Smith (Eds.), Springer, 2006
- [31] Analyse structurale et chimique des matériaux. J.-P. Eberhart, Dunod (Paris), 1997
- [32] nouvelle base de données des rendements de fluorescence de la sous couche L₃. hamouda lemya ,universitaires mohamed el bachir el ibrahimi –Bordj .2014-2015
- [33] Caract2risation expérimentale des matériaux –II, J.-L.Martin et A .George,vol.3 de Traté des matériaux . éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausanne),1998
- [34] analytrical chemistry.séamus .P.,J.Higson,Oxyford University Press, 2003. P 12
- [35] Rouessac,A, Cruche.(2004).Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes. Francis Rouessac, 6^{ème} éd,Dunod,Paris.
- [36] Verma, H.R.(2007).Atomic and Nuclear Analytical Methods XRF: Mössbauer, XPS , NAA

LISTE BIBLIOGRAPHIQUES:

and Ion-Beam Spectroscopic Techniques. Spring-Verlag Berlin Heidelberg

[37] P. Brouwer. Theory of XRF Guetting acquainted with the principles. PANalytical B.V, Pg 16-29 (2010).

[38] XRF (portatif) (fluorescence rayon X). TECHNIQUE ALTERNATIVE D'INVESTIGATION DU SOL. CODES DE BONNES PRATIQUES POUR L'UTILISATION DE TECHNIQUES ALTERNATIVES D'INVESTIGATION DU SOL <https://altecoil.environnement.brussels/documents/FR-22.XRF.pdf>

[39] Livret de renseignements sur la certification et la préparation relatives aux évaluations– Opérateur d'analyseurs portatifs à fluorescence X. Richard V. Murphy, Harri Maharaj, Julie Lachapelle, Pui Kei Yuen, Version 3, Ressources naturelles Canada (RNCAN), 2010

[40] Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis. Philip J. Potts, Margaret West, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2008

[41] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90^eéd., Relié, 2804 p.

[42] Analyse rapide des métaux et autres minéraux dans des milieux solides pollués (déchets, sols) à l'aide de méthodes non destructives de terrain par fluorescence X, RECORD 06-0135/1A, mai 2008

[43] <https://quantum-rx.com/>

[44] Boukrah Hafida, Eyude comparative de l'adsorption des ions plomb sur different adsorbants, mémoire de magister l'université Skikda. 2008.

[45] Gideon, S. T. (2001). Thyme (*Thymus vulgaris*) clinically relevant conditions. Health notes, Inc. www.medical.healthnotes.com.

[46] Tyler V. E. L. R. Brady and J. E. Robbers. 1988. "Pharmacognosy. 9th Edit." Lea and Fabiger Philadelphia.

[47] Belhamel imane & Belaachi bouthayna (2021), LES HUILES ESSENTIELS A USAGE THERAPEUTIQUE, Mémoire de Fin de Cycle, OPTION BIOCHIMIE APPLIQUEE, UNIVESITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI.

[48] AJASA, A. M. O.; BELL, M. O.; IBRAHIM, A. O.; OGUNWANDE, I. A.; and OLAWORE, N. O. Heavy trace metals and macronutrients status in herbal plants of Nigeria, Food Chemistry, VOL,85, NO.1, 2004, 67–71

[49] Détermination de la concentration de certain métaux lourds dans un certain nombre de plantes médicinales locales algériennes université kasdi merbah ouargla faculté de mathématiques et sciences des matériaux

[50] World Health Organization (WHO), Guidelines for Assessing Quality of Herbal Medicines with Reference to Contaminants and Residues, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2006.

[51] World Health Organization (WHO), Quality Control Methods for Medicinal Plant

LISTE BIBLIOGRAPHIQUES:

Materials, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2005

[52] Zaigham Hassan, Zubair Anwar, Khalid Usman Khattak, Mazhar Islam, Rizwan Ullah Khan, Jabar Zaman Khan Khattak; et al.(2012), "Civic Pollution and Its Effect on Water Quality of River Toi at District Kohat, NWFP", Research Journal of Environmental and Earth Sciences, vol 4, 5

[53] RAHMANI Nadia Ahlem. NASRI Fethi. Développement de l'optimisation d'une alimentation en puissance d'une bobine à gradient pour usage médicale.(2021). Université Dr tahar moulay de saïde Faculté de Technologie

[54] recherche de quelques métaux lourds (aluminium, cuivre, zinc, cadmium) dans le thé vert et thé noir, megateli.S.Ramdane et al 2015

[55] Rania Dghaim, Safa Al Khatib, Husna Rasool, and Munawwar Ali Khan. Determination of Heavy Metals Concentration in Traditional Herbs Commonly Consumed in the United Arab Emirates. Volume 2015, Article ID 973878, 6 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/973878>

[56] Dr. Tamim Alia. Liena Salama. Determination of Heavy Metals Level in Some Local

Spices and Medical Herbs. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (32) No. (5) 2010.

[57] Eid I. Brima. Toxic Elements in Different Medicinal Plants and the Impact on Human Health. Int. J. Environ. Res. Public Health 2017, 14, 1209; doi:10.3390/ijerph14101209

[58] A. M. Habh .MEASURING THE CONTAMINATION PERCENTAGE FOR HEAVY METALS OF SOME MEDICINAL PLANTS. Iraqi J. Agric. Res. (Special Issue) Vol.22 No.9 2017

[59] Jérôme MICHON. Etude de l'oxydation biologique de l'arsenic As(III) par le consortium bactérien CASO1 : Mise au point de méthodes de détection et Application à la détoxification d'effluents DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES Discipline : Chimie et Microbiologie de l'Eau.2006

[60] Ialoui rabab & brahimi ouafia . La cytotoxicité induite par le mercure.(2013-2014). Université constantine1 département de biologie animale

[61] Encyclopédie encarta.2006.

[62] Saad Wali Alwan. Sundus Saleh Nehaba. Environmental Risk Assessment of Heavy Metals in Selected Medicinal Herbs and Spices. in Journal of Ecological Engineering · June 2023

DOI : 10.12911/22998993/162985. <https://www.researchgate.net/publication/371214492>

[63] Hakan ÖZDEN, Sibel ÖZDEN. Levels of Heavy Metals and Ochratoxin A in

Medicinal Plants Commercialized in Turkey. Turk J Pharm Sci 2018 ;15(3) :376-381 DOI :10.4274/tjps.74936

[64] Abdulfattah Alkherraz. , Almahdi M. Amer, and Adel M. Mlitan. Determination of Some Heavy Metals in Four Medicinal Plants. <https://www.researchgate.net/publication/284180501>

[65] Aschalew getaneh, atnafu guadie, molla tefera (2021). Level of heavy metals in ginger

LISTE BIBLIOGRAPHIQUES:

(zingiber officiale roscoe)from selected districts of central gondar zone , ethiopia and associated health risk.Dio :10.1016/j.heliyon.2021.e06924

[66] Int.J.Chem.Sci. :9(3),2011,1126-1132 ISSN0972-768X www.sadgurupublications.com

[67] Raf.J.Sci.Voil023,No.3 pp106-114,2012

[68] Livret de préparation à l'examen de RNCAN – Opérateur d'analyseurs portatifs à fluorescence X Version 3 - Révisé 17/12/2010

[78] A. Rachitti A. and Wegscheider W. (1986) A Fundamental parameters approach including scattered radiation for monoenergetically excited energy dispersive x-ray fluorescence. *Anal. Chim. Acta.*, 188, 37-50.

Références en arabe :

المراجع باللغة العربية:

[69] بوشعشوع راضية وعناب رميسة (2021)، دراسة نظرية لتأثير بعض النباتات الطبية ونبته المربوة على التكاثر عند الثدييات، تخصص: بيولوجيا وفيزيولوجيا التكاثر، جامعة العربي بن مهيدي أم البواقي.

[70] أ.د. علي منصور حمزة (2006)، النباتات الطبية العالمية وصفها مكوناتها- طرق استعمالها وزراعتها، الناشر منشأة المعارف بالإسكندرية.

[71] عطوي أمينة، خيرونية حنان، (2014) المسح الفيتو كيميائي والفعالية المضادة للأكسدة والفعالية التثبيطية للبكتيريا لنبات البابونج البري، تخصص الميتابوليزم الثانوي والجزئيات الفعالة، جامعة قسنطينة 1.

[72] زردومي سليمان (2015)، *Artemisia campestris L* في منطقة اريس، دراسة تشريحية ودراسة النشاطية ضد بكتيرية والصد تاكسدية لزيته الاساسي، مذكرة للحصول على شهادة ماجستير في بيولوجيا وفيزيولوجيا النبات، تخصص تنمين الموارد النباتية، جامعة فرحات عباس، سطيف 1.

[73] ثليب مروة، بوخطة شهرزاد (2022)، دراسة تأثير الزيت الاساسي لنبات النعناع على النشاطية ضد البكتيرية والصد التأكسدية، مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، تخصص هندسة كيميائية، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة.

[74] بوهزة شيماء، بو القندول كلثوم (2020)، دراسة نظرية لتطوير واستغلال النباتات الطبية والعطرية المنتشرة بمنطقة بني حميدان (قسنطينة)، مذكرة التخرج للحصول على شهادة الماستر، تخصص التنوع الحيوي وفيزيولوجيا النبات، جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.

[75] دكتور محمد السقا عيد استشاري ر طب جراحة العيون، الشاي مشروب الصحة السحري.

[76] رواصل فتيحة، رواصل نجوى (2022)، تحديد تركيز بعض المعادن الثقيلة في عدد من النباتات الطبية المحلية الجزائرية، مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي، تخصص كيمياء تحليلية، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة.

[77] أ.د. باقر جلاب هادي الربيعي (2021)، كتاب المعادن الثقيلة وتأثيرها على النبات، جامعة المثنى، كلية الزراعة.

ANNEX I

Université Saad Dahlab Blida 1

Faculté des sciences

Département de physique

Laboratoire de Physique Théorique et Physique de l'Interaction Rayonnement-Matière

Document de statistiques sur la consommation d'herbes médicinales

Population cible : Grand public

وثيقة إحصائيات استهلاك الأعشاب الطبية

السكان المستهدفون: عامة الجمهور

- Age (السن) : <20 [20_30] [30_40] [40_50] [50_60] >60
- Sexe (الجنس) Masculin (ذكر) Féminin (أنثى)
- Utilisez-vous des plantes médicinales ? (هل تستخدم النباتات الطبية؟) Oui (نعم) Non (لا)
- Si La réponse était oui, quelles sont les plantes que vous utilisez sont parmi les suivantes ? (إذا كان الجواب نعم، فأى من النباتات التالية تستخدمها؟)

Les plantes (الأعشاب)	Utilisation (الاستعمال)
Menthe (نعناع)	
Camomille (بابونج)	
Origan marjolaine (مردقوش)	
Persil (بقدونس)(معدنوس)	
Romarin (اكليل الجبل)	
Polypode (عرقسوس)	
Gingembre (زنجبيل)	
Le thé (الشاي)	
Sauge (مريمية)	
Lavande (الحلحال) (خزامى)	
Thym (زعتر)	
Basilic (ريحان)	
Armoise (الشيح)	
Lentisque (الضرو)	
Zizyphus (السدر)	
Atriplex (القطف)	
Frêne (دردار)	
Laurier (الغار) (الرند)	
Feuilles d'olivier (أوراق الزيتون)	
Cyprès (السرو)(البستان)	
Séné (سنى مكى)	
Oseille (حموضة)	
Ortie (الحرايق) (قراص)	
Asperge (السكوم)(الهليون)	
Fenugrec (حلبة)	
Pouliot (فليو)	
Harmel (جرمل)	
Genévrier (عرعار)	
Nerprun alaterne (مليس)	

ANNEX I

Pin maritime (الصنوبر)	
Coquelicot (شقائق النعمان) (بنعمان)	
Mauve (مجير) (خبيزة)	
Narcisse (نرجس) (برنجس)	
Aristoloché (برستم)	
Marrube commun (المريوة)	
Eucalyptus (الكاليتوس)	

	la wilaya (الولاية)
--	---------------------

SdAR-M2 – Metal-rich sediment

Reference values							
<i>Assigned value elemental/oxide mass concentration fractions and uncertainties from the GeoPT36a report on a dried (105 °C) basis</i>							
Oxide / element	Reference value g 100g ⁻¹	Uncertainty g 100g ⁻¹	n	Element	Reference value mg kg ⁻¹	Uncertainty mg kg ⁻¹	n
SiO ₂	73.45	0.17	68	Ho	1.21	0.03	41
TiO ₂	0.300	0.003	78	La	46.6	1.0	60
Al ₂ O ₃	12.47	0.06	73	Li	17.9	0.7	31
Fe ₂ O ₃ T	2.63	0.02	75	Lu	0.54	0.01	43
MnO	0.134	0.002	78	Mo	13.3	0.4	44
CaO	0.84	0.01	73	Nb	26.2	0.7	60
Na ₂ O	2.58	0.03	72	Nd	39.4	0.8	56
K ₂ O	5.00	0.03	73	Ni	48.8	1.0	70
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹		Pb	808	14	70
Ba	990	12	71	Pr	11.0	0.2	42
Be	6.6	0.2	31	Rb	149	2	69
Bi	1.05	0.03	25	Sc	4.1	0.2	45
Cd	5.1	0.2	30	Sm	7.18	0.12	48
Ce	98.8	1.7	60	Sr	144	3	73
Co	12.4	0.4	61	Ta	1.8	0.1	38
Cr	49.6	1.7	65	Tb	0.97	0.03	42
Cs	1.82	0.07	41	Th	14.2	0.4	59
Cu	236	4	69	Tm	0.54	0.02	40
Dy	5.88	0.13	43	U	2.53	0.10	52
Er	3.58	0.11	42	V	25.2	0.7	66
Eu	1.44	0.04	43	Y	32.7	0.7	66
Ga	17.6	0.4	56	Yb	3.63	0.10	47
Gd	6.28	0.14	42	Zn	760	13	71
Hf	7.29	0.23	45	Zr	259	7	69
Hg	1.44	0.09	15				

Reference values are the GeoPT assigned values assessed from the robust statistical analysis of results submitted to the GeoPT36a round, following an assessment of both the consistency of data distribution and the agreement between methods, where possible.

Uncertainties are the robust standard deviation of the mean or median of the assigned value expanded by a coverage factor of two, and rounded up.

n is the number of laboratories reporting results for that element/oxide in the GeoPT36a round.

Fe₂O₃T is the total iron expressed as Fe₂O₃.

Information values						
Oxide / element	Value	Uncertainty		Element	Value	Uncertainty
	g 100g ⁻¹	g 100g ⁻¹			mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
MgO	0.49	0.02		S	970	81
P ₂ O ₅	0.079	0.002		Sb	107	5
LOI	1.6	0.1		Se	2.7	0.5
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹		Sn	2.4	0.2
Ag	15	2		Te	2.1	0.4
As	76	5		Tl	2.8	0.2
Ge	1.5	0.2		W	3.5	0.4
In	2.1	0.2				

Information values are 'provisional' data from the relevant GeoPT report with additional 'information' values for elements that gave a reasonably cohesive data distribution. In both cases, data distributions were judged not to be good enough to meet the criteria for designation as assigned values. These data are provided for information purposes only and **not** for the calibration of methods or the assessment of data.

Uncertainties are the robust standard deviation of the mean or median expanded by a coverage factor of two, and rounded up.

Assessment of reference values

The reference values were determined as a 'consensus', based on the statistical location of the participants' results. This location was determined as a robust mean if the distribution of results was unimodal and, outliers aside, close to symmetrical. If a slight asymmetry was apparent in a unimodal distribution, the median was chosen as an alternative. If a noteworthy skew was apparent and an objective explanation for the outcome was forthcoming, the mode of the results might be used. In other circumstances, notably when the number of valid results contributing to the location was less than 15 or their dispersion was unusually great, no reference value was assigned, although values may be reported as information values. These judgements were made by the IAG Proficiency Testing Steering Committee.

Metrological traceability

Traceability was not formally demonstrated for this reference material. However, traceability could be demonstrated through laboratories participating in this round using certified reference materials as calibrators or for data assessment (although this information is not currently recorded by the GeoPT programme) and is implied by the overall agreement between datasets for individual elements/oxides submitted to the programme.

Reference to reference material characterisation report

Further details of the procedures used, the results, their statistical analysis and assessment, on which the property values listed in this certificate are based, can be found in the GeoPT36a report (<http://www.geoanalyst.org/index.php/proficiency-testing-proficiency-testing>).

Material mineralogy

The mineralogical composition of this material determined by XRD at the US Geological Survey is as follows:

SdAR-M2			
Mineral	Normalised Conc'n %	Mineral	Normalised Conc'n %
Quartz	36.5	Pyrite	0.1
K-feldspar	33.9	Sphalerite	0
Plagioclase		Total non-clay	93.6
–albite	17.3	Clays	
–bytownite	2.3	Kaolinite (disordered)	0.7
–anorthite	1.4	Illite	5.7
Calcite	0.6	Muscovite	0
Siderite	0.5	Total clays	6.4
Amphibole	0.9	TOTAL	100

Safety information

Silicate powders containing heavy metals can cause harm especially if inhaled or in contact with the skin. User organisations must undertake a health and safety risk assessment and ensure that the appropriate procedures are followed in the handling and use of this material. Further details are available on the relevant Material Safety Data Sheet.

Legal notice – terms and conditions

1. The IAG shall not be liable to the user of this material for loss (whether direct or indirect) of profits, business, anticipated savings or reputation or for any indirect or consequential loss or damage whatsoever even if previously advised thereof and whether arising from negligence, breach of these Terms and Conditions or howsoever occurring.
2. In any event, and notwithstanding anything contained in these Terms and Conditions, IAG's liability in contract, tort (including negligence, defamation or breach of statutory duty) or otherwise arising by reason of or in connection with these Terms and Conditions (including as a result of proficiency testing) shall be limited to the price paid for the material giving rise to such liability.
3. The IAG does not grant any warranties in relation to GeoPT products or the supply of analytical services or distribution of the proficiency test, and all other conditions, warranties, stipulations or other statements whatsoever, whether express or implied, by statute, at common law or otherwise howsoever, relating to the GeoPT products, analytical services or proficiency tests are hereby excluded. In particular, (but without limitation to the foregoing) no warranties are granted regarding the fitness for purpose, performance, use, quality or merchantability of the GeoPT products, whether express or implied, by statute, at common law or otherwise howsoever.

Revisions

Any revisions to this reference material data sheet will be made available on the IAGeo Ltd web site (www.iageo.com).

Approvals

This reference material information sheet was approved on behalf of the Reference Material and Certification Committee of the International Association of Geoanalysts.

Name Phil Potts **Position** Chair of IAG Reference Material and Certification Committee **Date** 2nd April 2015