

UNIVERSITÉ BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Physique



THÈSE DE DOCTORAT

En Physique

Spécialité : Physique Fondamentale et Appliquée

**ETUDE DES PIÈCES DE MONNAIES ANCIENNES PAR LA
FLUORESCENCE X (XRF)**

Par

Houcine SEGHIR ABDALLAH

Devant le jury composé de :

Mr. DERBAL Mourad	Professeur	U Blida1	Président
Mr. REKIK Brahim	Professeur	U Blida1	Examineur
Mr. BENAMAR M.E.A	Professeur	U Adrar	Directeur de thèse
Mme. BEKHTI Wided	MCB	U Blida1	Co-directeur de thèse
Mr. DAHMANI Benamar	Professeur	U Tlemcen	Examineur
Mme. HAMIDATOU Lylia	Chercheur Expert	CRND	Examinatrice
Mme. OUIR Souad	MCA	U Blida1	Invité

Blida, le 3 juillet 2025

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie ALLAH, le Tout-Puissant, de m'avoir accordé le courage, la santé et la patience nécessaires pour mener ce travail à terme.

Cette thèse n'aurait pas pu aboutir sans la présence de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici.

Je tiens premièrement à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de recherche, Monsieur Mohammed El Amine BENAMAR, Professeur au Université d'Adrar, pour son accompagnement tout au long de ma thèse. Son soutien scientifique et moral, ainsi que sa patience et sa rigueur, ont été essentiels à la réalisation de ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Madame le Docteur Wided BEKHTI, co-directrice de thèse. Tout au long de ce travail, elle m'a offert un soutien inestimable par sa disponibilité, son écoute attentive, sa confiance, ainsi que ses conseils avisés, témoignant de ses grandes compétences et de ses remarquables qualités humaines.

Je tiens, aussi, à exprimer mes plus sincères remerciements au Professeur DERBAL Mourad pour avoir accepté la présidence du jury. Je suis profondément touché par l'honneur que me font les membres du jury Madame Dr. HAMIDATOU Lylia et Messieurs Pr. REKIK Brahim et Pr. DAHMANI Benamar, Ainsi que Madame le Docteur OUIR Souad en tant qu'invitée en consacrant une partie de leur temps à l'évaluation de ce travail. Je souhaite également transmettre ma respectueuse considération à Monsieur le recteur Mohamed BEZZINA.

Je tiens à remercier profondément Monsieur Dr. MEKHTICHE Abdelhalim, enseignant à l'université de Médéa pour son aide précieuse et son soutien indéfectible.

Je remercie vivement Monsieur BELATRACHE Abdelkader, administrateur à la Maison de la Culture de Médéa, pour son aide précieuse et constante qui m'a grandement permis de surmonter les différentes difficultés rencontrées au cours de ce travail.

Les travaux exposés dans cette thèse ont été effectués au sein du Laboratoire de Physique Fondamentale (FUNDAPL) qui s'appelle maintenant le laboratoire des Procédés Energétiques et Nanotechnologie (LPEN) de l'Université Saad Dahlab de Blida 1, sous la supervision de Monsieur : BENAMAR Mohammed El Amine. Je tiens à exprimer ma

gratitude à l'ensemble des collaborateurs du laboratoire pour leur soutien et pour l'esprit d'harmonie qui nous a permis de travailler ensemble comme une véritable famille.

Un immense merci tout particulier à mes parents, ainsi qu'à tous mes amis pour m'avoir toujours soutenu et encouragé durant toutes mes années d'étude.

Enfin, que toute personne ayant contribué de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents symbole de douceur, de tendresse et d'amour qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne, pour leur soutien, patience et soucis de tendresse et d'affection pour tout ce qu'ils ont fait afin que je puisse arriver à ce stade.

À ma femme et à mes enfants (Akram, Aya, Sara, Barae et Mazen), pour leurs encouragements, et l'amour dont elles m'ont entouré. Que Dieu procure bonheur, santé et grand succès.

À tous mes frères et sœurs, que Dieu leur accorde la santé et le bien-être.

À tous les membres de ma famille maternelle et paternelle.

À tous ceux qui me sont chers...

.....

الملخص

تستكشف أطروحة الدكتوراه هذه دراسة خصائص العملات القديمة باستخدام تقنية التحليل الطيفي بواسطة الأشعة السينية الفلورية (XRF)، مع تسليط الضوء على أهمية علم العملات ليس فقط كعلم تاريخي ولكن أيضاً كأداة علمية. من خلال التركيز على تقنيات تصنيع العملات وموادها، خاصة تلك التي تعود إلى الجزائر قبل وبعد الاستعمار، وكذلك بعض العملات الأوروبية (اليورو) للتحقق من صحة النتائج، حيث تساهم هذه الدراسة في الحفاظ على التراث الثقافي.

من خلال استخدام جهاز التحليل بالأشعة السينية (EDXRF)، تم إجراء تحليلات دقيقة للعملات لتحديد التركيب الكيميائي للمعادن، مما ساعد في تتبع أصل هذه القطع الأثرية وتطورها. تتناول الأطروحة مبادئ تقنية الفلورية بالأشعة السينية، وكيفية تفاعل الفوتونات مع المادة، بالإضافة إلى تقنيات تنظيف وحفظ العملات، مع الالتزام بمعايير صارمة (AQ/QC) بقياس بعض المعلومات الإحصائية مثل **U-score**، **Z-score** و **Relatif bias (RB)** لضمان موثوقية القياسات، التي تم التحقق منها وهذا من خلال اختبارات الكفاءة التي جرت بين المختبرات، مثل **PTXRFIAEA14**.

أظهرت النتائج وجود اختلافات كبيرة بين العملات. فالعملات الأوروبية الحديثة، مثل اليورو، تُصنع من سبائك متطورة من النحاس والنيكل، مما يجعلها مقاومة للتآكل ومصممة لتحمل الاستخدام لفترات طويلة. أما العملات الجزائرية القديمة من ستينيات القرن الماضي، فكانت تُصنع غالباً من الألمنيوم، كخيار اقتصادي، في حين أن السبائك الأحدث، مثل الفولاذ المقاوم للصدأ، تعكس التقدم التكنولوجي والتوافق مع المعايير الدولية. من ناحية أخرى، صُنعت القطع النقدية الفرنسية بشكل أساسي من سبائك أساسها النحاس والنيكل أو الألمنيوم، وتم اعتماد سبائك أكثر تطوراً بعد الحرب العالمية الثانية بهدف تحسين مقاومتها للتآكل وزيادة متانتها.

يسلط هذا العمل الضوء على مقارنة متعددة التخصصات تجمع بين البحث العلمي وتثمين المعارف التقليدية، من أجل تعميق فهم التحف النقدية وتاريخها.

الكلمات المفتاحية: التألق بالأشعة السينية (XRF)، علم العملات، الجزائر، التحليل العنصري، السبائك المعدنية، ضمان الجودة ومراقبة الجودة (QA, QC).

RESUME

Cette thèse de doctorat explore la caractérisation des monnaies anciennes à l'aide de la spectroscopie de fluorescence X (**XRF**), mettant en avant l'importance de la numismatique comme discipline historique et outil scientifique. En s'intéressant aux techniques de fabrication et aux matériaux des pièces, notamment celles d'Algérie avant et après le colonialisme, ainsi que certaines monnaies en euros pour valider les résultats, la recherche contribue à la préservation du patrimoine culturel.

Grâce au dispositif **EDXRF**, des analyses précises de la composition chimique des métaux permettent de retracer l'origine et l'évolution de ces artefacts. La thèse aborde les principes de la fluorescence X, l'interaction des photons avec la matière, et les techniques de nettoyage et de conservation des pièces, tout en appliquant des normes strictes (**AQ/QC**) en mesurant certains paramètres statistiques tels que **Z-score**, **U-score** et **Bias Relatif (RB)** pour garantir la fiabilité des mesures, Cela a été vérifié grâce à des tests d'aptitude menés entre laboratoires, comme **PTXRFIAEA14**.

Les résultats montrent des variations significatives entre les monnaies. Les pièces européennes modernes, comme l'euro, sont fabriquées à partir d'alliages avancés de cuivre et de nickel, résistants à la corrosion et conçus pour une longue durée d'utilisation. Les pièces algériennes anciennes des années 1960 étaient majoritairement en aluminium, un choix économique, tandis que les alliages plus récents, comme l'acier inoxydable, reflètent les avancées technologiques et l'harmonisation avec les normes internationales. Par ailleurs, les pièces françaises ont principalement été fabriqués à partir d'alliages à base de cuivre-nickel ou d'aluminium, et avec des alliages plus avancés adoptés après la Seconde Guerre mondiale afin améliorer sa résistance à la corrosion et augmenter sa durabilité.

Ce travail met la lumière sur approche pluridisciplinaire, alliant la recherche scientifique et valorisation des savoirs traditionnels, pour approfondir la compréhension des artefacts monétaires et leur histoire.

Les mots-clés : Fluorescence X (XRF), Numismatique, Algérie, Analyse élémentaire, Alliages métalliques, Assurance et Contrôle de Qualité (QA, QC)

ABSTRACT

This doctoral thesis explores the characterization of ancient coins using X-ray fluorescence spectroscopy (**XRF**), highlighting the importance of numismatics as both a historical discipline and a scientific tool. By examining the manufacturing techniques and materials of coins, particularly those from Algeria before and after colonialism, as well as certain euro coins to validate the results, the research contributes to the preservation of cultural heritage.

Using the **EDXRF** device, precise analyses of the chemical composition of metals allow for tracing the origin and evolution of these artifacts. The thesis addresses the principles of X-ray fluorescence, the interaction of photons with matter, and the techniques for cleaning and preserving coins, while applying strict standards (**QA/QC**) by measuring statistical parameters such as **Z-score**, **U-score**, and **Relative Bias (RB)** to ensure the reliability of the measurements. This was validated through proficiency tests conducted between laboratories, such as **PTXRFIAEA14**.

The results reveal significant variations among the coins. Modern European coins, such as the euro, are made from advanced copper-nickel alloys, designed to resist corrosion and ensure long durability. In contrast, Algerian coins from the 1960s were predominantly made of aluminum, an economical choice, while more recent alloys, such as stainless steel, reflect technological advancements and alignment with international standards. Otherwise, French coins were primarily made from copper-nickel or aluminum-based alloys, with more advanced alloys adopted after World War II to improve corrosion resistance and increase durability.

This work highlights a multidisciplinary approach, combining scientific research and the promotion of traditional knowledge, to deepen the understanding of monetary artifacts and their history.

Keywords: X-ray Fluorescence (XRF), Numismatics, Algeria, Elemental Analysis, Metallic Alloys, Quality Assurance and Quality Control (QA, QC).

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	1
DEDICACE	3
الملخص	4
RESUME	5
ABSTRACT	6
TABLE DES MATIERES	7
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX	12
LISTE DES ABREVIATION	16
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MONNAIES ET BASES THEORIQUES DE LA TECHNIQUE XRF	
I.1. Introduction	20
I.2. Concepts généraux sur la numismatique	20
I.2.1. Bref historique	20
I.2.2. L'objectif de numismatique et son importance	21
I.2.3. Techniques de fabrication de monnaie	22
I.3. Présentation des matériaux utilisés dans la fabrication des pièces de monnaie	23
I.3.1. Les métaux ferreux	24
I.3.1.1. La fonte	24
I.3.1.2. L'acier	24
I.3.2. Les métaux non ferreux	25
I.3.2.1. Les alliages d'aluminium Al	26
I.3.2.2. Les alliages de cuivre Cu	26
I.3.2.3. Les alliages de zinc Zn	27
I.3.2.4. Les alliages de nickel Ni	27
I.3.2.5. Les alliages du magnésium Mg	27
I.3.2.6. L'étain Sn	28
I.3.2.7. Le plomb Pb	28
I.3.2.8. Les métaux précieux et leurs alliages	28
I.3.3. Aperçu sur la métallique des pièces de monnaies au Monde	29

I.4. Les forme de dégradation des métaux	30
I.4.1. Facteurs de dégradation	31
I.4.1.1. Facteurs pendant l'enfouissement	31
I.4.1.2. Facteurs de dégradation externe	31
I.4.2. Le nettoyage	32
I.4.2.1. Nettoyage manuel à sec	33
I.4.2.2. Nettoyage manuel humide	33
I.4.2.3. Nettoyage mécanique automatisé	33
I.4.2.4. Nettoyage chimique	33
I.4.2.5. Nettoyage par électrolyse	34
I.4.3. Restauration et Protection des pièces de monnaie ancienne	34
I.5. Avis général sur les monnaies Algériennes pendant et après le colonialisme	35
I.6. Interaction des photons avec la matière	37
I.6.1. Processus d'interaction	37
I.6.1.1. Emission radiation « Émission de rayonnement »	37
I.6.1.1.1. L'effet photoélectrique	37
I.6.1.1.2. La Fluorescence	38
I.6.1.2. Emission non radiative « Émission sans rayonnement »	41
I.6.1.2.1. Effet Auger	41
I.6.1.2.2. Les Diffusions	42
I.6.2. Domaines d'appariation des différents effets	44
I.7. Principes fondamentaux de la physique des rayons X	45
I.7.1. Caractéristiques générales	45
I.7.2. La production des rayons X	45
I.7.3. Le spectre des rayons X	46
I.7.3.1. Le spectre continu	46
I.7.3.2. Le spectre discret « spectre caractéristique »	47
I.8. Paramètres fondamentaux	47
I.8.1. Sections efficaces d'interaction	47
I.8.1.1. Absorption Photoélectrique	50
I.8.1.2. Diffusion incohérente (Compton) par des électrons libres	52
I.8.1.3. Diffusion des électrons liés	54
I.8.1.4. Diffusion cohérente (Rayleigh)	55
I.8.1.5. Production de paires et de triplet	56

I.8.1.6. Effet Photo-Nucléaire	56
I.8.1.7. Section Efficace Totale et Partielle	57
I.8.2. Comportement macroscopique	57
I.9. Étude spectroscopique	60
I.9.1. Les principes de mesure spectroscopique	60
I.9.2. Les concepts spectrométrique	61
I.9.3. Analyse par la fluorescence qualitative et quantitative	62
I.9.3.1. Analyse qualitative	62
I.9.3.2. Analyse quantitative	62
I.9.4. Méthodes relatives	66
I.9.4.1. Méthode des standards externes	66
I.9.4.2. Méthode du standard interne	67
I.9.4.3. Méthodes de régression	67
I.9.4.3.1. Méthode de l'émission-transmission	68
I.9.4.3.2. Méthode des paramètres fondamentaux	68
I.10. Les facteurs influençant l'analyse élémentaire	69
I.10.1. Limites de détection	69
I.10.2. Effets perturbateurs	70
I.10.2.1. Radiation Inter élémentaire	70
I.10.2.2. Effets de Matrice	71
 CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES	
II.1. Introduction	73
II.2. Description de l'échantillon traité	73
II.2.1. Collection des pièces	73
II.2.2. Préparation des échantillons pour l'analyse	77
II.3. Dispositif expérimental	77
II.3.1. Le spectromètre de fluorescence X "dispersion d'énergie"	78
II.3.2. La chaîne de détection de l'ED-XRF	79
II.3.3. Tube à rayons X	80
II.3.4. Changeur de filtre	80
II.3.5. Détecteur	82
II.4. Analyse qualitative et quantitative pour XRF	83
II.4.1. Méthode et condition de mesure des concentrations	83

II.4.2. Analyses statistiques	85
II.4.3. Etude de spectre EDXRF	86
II.5. Conclusion	87

CHAPITRE III: ASSURANCE DE QUALITE(QA) ET CONTROLE DE QUALITE(QC)

III.1. Introduction	88
III.2. Expérience	89
III.2.1. Préparation de l'échantillon test	89
III.2.2. Mesure	90
III.3. Résultats et discussion	90
III.3.1. Concept nœud-papillon	90
III.3.2. Concept QA/QC	92
III.3.3. Identification de la nature du filtre d'air	94
III.3.4. Valeur attribuée et déviation standard cible	95
III.3.5. Paramètres QA/QC	96
III.3.6. Valeurs consensuelles	100
III.4. Conclusion	104

CHAPITRE IV: RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

IV.1. Introduction	105
IV.2. Description et interprétation des résultats	105
IV.2.1. Composition chimique par pièce	108
IV.2.2. Classification selon la période	110
IV.3. Discussion des résultats	110
IV.3.1. Influence de l'origine et de la période sur la composition	110
IV.3.2. Corrélation entre la composition et la valeur nominale	110
IV.3.3. Facteurs économiques et technologiques	111
IV.3.4. Influence des Éléments Mineurs	111
IV.3.5. Observations sur les Techniques de Fabrication	111
IV.4. Origine et historique des pièces de monnaie	111
IV.4.1. Pièces algériennes	111
IV.4.2. Pièces françaises	112

IV.4.3. Pièces européennes	112
IV.5. Comparaison entre la technique EDXRF et EDX dans l'analyse	112
IV.5.1. Présentation des résultats pour les deux techniques	112
IV.5.2. Analyse comparative des résultats	113
IV.5.3. Complémentarité des deux techniques	114
IV.6. Validation les résultats	115
IV.6.1. Comparaison directe	115
IV.6.2. Comparaison indirecte	117
IV.7. Perspectives et recommandations	119
IV.8. Conclusion	120
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	121
ANNEXES	
ANNEXE .01. L'article relatant le premier lancement du dinar algérien en République Algérienne Démocratique et Populaire	124
ANNEXE .02. Les Divers appareillages dont le principe de fonctionnement est basé sur les rayons de fluorescence (XRF)	124
ANNEXE .03. Microscopie électronique à balayage (MEB)	126
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	129

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Chapitre I : GENERALITES SUR LES MONNAIES ET BASES THEORIQUES DE LA TECHNIQUE XRF		
Fig. I.01	Diagramme Fe-C.	25
Fig. I.02	L'effet des sels sur les pièces de monnaie.	31
Fig. I.03	Triangle de corrosion.	32
Fig. I.04	Brosse douce à poils en laiton.	33
Fig. I.05	Les différentes étapes du nettoyage par traitement chimique : A) le mélange eau tensioactifs, B) le bain d'ultrasons, C) le bain d'EDTA di-sodique et tétra-sodique.	33
Fig. I.06	Nettoyage des pièces par électrolyse.	34
Fig. I.07	Les principales interactions des photons avec la matière.	37
Fig. I.08	Effet photoélectrique. E est l'énergie du photon incident, W l'énergie de liaison de l'électron et E_{cin} l'énergie cinétique de l'électron émis.	38
Fig. I.09	Obtention du spectre de fluorescence.	39
Fig. I.10	Principe de la spectrométrie de fluorescence X.	40
Fig. I.11	Principales Transitions permises des électrons des couches internes.	41
Fig. I.12	Schéma représentatif de l'effet Auger.	42
Fig. I.13	Illustre la diffusion Rayleigh cohérente.	42
Fig. I.14	Diffusion Compton ou incohérente.	43
Fig. I.15	Principe de l'interaction photon-matière pour la production de paires, le processus successif d'annihilation des paires est également illustré.	44
Fig. I.16	Zones de prédominance des sections efficaces d'interaction des Photons avec la matière dans le plan énergie/numéro atomique d'absorbant.	44
Fig. I.17	Rayons X et autres rayonnements électromagnétiques.	45
Fig. I.18	Les exigences minimales pour la production de rayons X comprennent une source et une cible d'électrons, une enveloppe sous vide et la connexion des électrodes à une source haute tension.	46
Fig. I.19	Phénomène de freinage.	46
Fig. I.20	(a) rayonnement de freinage. (b) spectre continu d'un tube à rayons X.	47
Fig. I.21	Spectres de rayons X caractéristiques.	47

Fig. I.22	Angles de diffusion et angle solide, un photon incident sur un petit élément de volume dV , avec une cible par unité de surface normale à sa direction de mouvement, a une probabilité $(\frac{d\sigma}{d\Omega})d\Omega$ de se diffuser dans l'élément d'angle solide $d\Omega$ (angles sphériques polaires θ et ϕ).	49
Fig. I.23	Rendement de fluorescence ω en fonction du numéro atomique Z pour trois séries de raies.	52
Fig. I.24	La variation de la section efficace totale, de la section efficace de <i>Klein-Nishina</i> (KN), et des sections efficaces partielles pour l'énergie diffusée σ_s et l'absorption d'énergie σ_a en fonction de l'énergie du photon incident.	54
Fig. I.25	Sections efficaces totales et partielles pour le carbone (a) et le plomb (b) pour des énergies de photons de 10 keV à 100 MeV .	57
Fig. I.26	Calcul du passage des photons à travers une plaque de matière. La fluence des photons primaires incidents $\Phi(0)$ est réduite à une fluence $\Phi(x)$ des photons primaires à la profondeur x dans la plaque.	58
Fig. I.27	a). Division générale des méthodes appliquées à l'analyse quantitative par fluorescence X. et b). La division générale de l'échantillon dans l'analyse <i>XRF</i> .	63
Fig. I.28	Effet d'absorption.	65
Fig. I.29	Effet d'accroissement.	65
Fig. I.30	Accroissement du <i>Fer</i> et du <i>Chrome</i> par le <i>Nickel</i> .	66
Fig. I.31	Vue schématique de la définition du pic net et du bruit de fond.	69
Chapitre II : MATERIEL ET METHODES		
Fig. II.01	a). Balance électronique minutieux. b). Une pièce dans un porte échantillon.	77
Fig. II.02	Le triangle de la méthode d'analyse.	78
Fig. II.03	Dispositif expérimental d'ED-XRF type Epsilon 3XL, PANalytical (Disponible au niveau du laboratoire LPEN de l'université de Blida 1).	79
Fig. II. 04	Disposition de détection ED-XRF typique.	80
Fig. II. 05	Diagramme du chemin optique.	80

Fig. II.06	Diagramme schématique du détecteur <i>SDD</i> pour la spectroscopie de rayons <i>X</i> avec <i>JFET</i> à canal <i>n</i> intégré. La porte du transistor est connectée à l'anneau de l'anode par une bande métallique.	82
Fig. II.07	Fonctionnement de l'appareil ED-XRF type Epsilon 3XL.	84
Fig. II.08	Spectre typique pour une pièce de monnaie (de 1 Dinar Algérienne 1987) obtenue par l'EDXRF.	86
Chapitre III : ASSURANCE DE QUALITE(QA) ET CONTROLE DE QUALITE(QC)		
Fig. III.01	Certificat de participation du FUNDAPL ou LPEN au test de compétence PTXRFIAEA14 portant le code N°131.	89
Fig. III.02	Les filtres en polycarbonate ; A). Filtre polluée.et B). Filtre vierge.	90
Fig. III.03	Approche en nœud - papillon (Bow-tie approach).	91
Fig. III.04	Arbre des défaillances et des effets.	92
Fig. III.05	a). Spectre EDX de la membrane de polycarbonate b). Coupe Vue de plan d'une membrane mésoporeuse de polycarbonate.	95
Fig. III.06	Graphiques combinés des scores <i>z</i> et <i>u</i> pour le laboratoire.	98
Fig. III.07	Distribution du relatif bias (RB) pour le laboratoire.	99
Fig. III.08	Distributions des <i>z</i> scores pour l'analyte : V, Cr, Cu, Sr, Pb, S, Mn, Ni, Cl, K, Ti, Si Fe, Zn.	102
Chapitre IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS		
Fig. IV.01	Comparaison entre les éléments majeurs dans les pièces de monnaie par les deux techniques EDXRF et EDX.	112
Fig. IV.02	Comparaison des concentrations expérimentales et de références des éléments constitutifs des pièces de 1 Cent d'euro 2017, 50 Cent d'euro 2002 et 1 euro (2009).	116
Fig. IV.03	a). Spectre de fluorescence X de Monte Carlo obtenu pour une pièce. de 50 centimes d'euro avec une source ²⁴¹ Am dans le référence. b). Spectre de fluorescence X obtenu pour une pièce de 50 centimes d'euro en laboratoire LPEN (Ex FUNDAPL).	118
ANNEXES		
Fig.01	Naissance du Dinar Algérien selon le journal REVOLUTION ET TRAVAIL en 16 Avril 1964.	124
Fig.02	Dispositif expérimental de MEB (Disponible au niveau du laboratoire LPEN (Ex FUNDAPL) de l'université de Blida 1).	126

Fig.03	Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB).	128
---------------	---	-----

Chapitre I : GENERALITES SUR LES MONNAIES ET BASES THEORIQUES DE LA TECHNIQUE XRF		
Tab. I.01	Les métaux et alliages dans la fabrication des monnaies	23
Tab. I.02	Les Principales alliages de pièces de monnaie.	29
Chapitre II : MATERIEL ET METHODES		
Tab. II.01	Photos des pièces de monnaies (échantillons) utilisées pour l'étude.	74
Tab. II.02	Type de filtre et son état de fonctionnement.	81
Chapitre III : ASSURANCE DE QUALITE(QA) ET CONTROLE DE QUALITE(QC)		
Tab. III.01	Le résultat LPEN (Ex FUNDAPL), les valeurs attribuées aux analytes, les valeurs cibles des écarts types, les valeurs de consensus et les paramètres QA/QC.	93
Tab. III.02	Appréciation des valeurs z-score.	96
Tab. III.03	Appréciation des valeurs u-score.	97
Tab. III.04	Matrice de criticité.	99
Tab. III.05	Problèmes recensés et améliorations entreprises au FUNDAPL.	102
Chapitre IV: RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS		
Tab. IV.01	Les résultats d'analyse par EDXRF au niveau de laboratoire de LPEN (Ex FUNDAPL), les valeurs de concentrations des éléments en (%) pour l'échantillon des pièces de monnaie.	105
Tab. IV.02	Les avantages et limites des deux techniques.	114
Tab. IV.03	Comparaison des valeurs de concentration expérimentales et de référence pour les pièces de la zone d'euro.	115
Tab. IV.04	Énergies des rayons X pour les éléments présents dans la pièce de 50 cents d'euro.	117
ANNEXES		
Tab .01	Caractéristiques générales des méthodes XRF.	125

LISTE DES ABREVIATIONS

XRF : X-ray fluorescence

EDXRF : Spectromètre XRF à dispersion d'énergie

WDXRF : Spectromètre XRF à dispersion de longueur d'onde

SDD : Détecteur de dérive de silicium

LLD : La limite de détection

ppm : Partie par million, 1 ppm = 1 mg/kg ou 1 µ L/L ou 1 µ mol/mol

IAEA : Agence internationale de l'énergie atomique

AQ/ CQ : Assurance qualité et Contrôle qualité

RB : Bias relatif

SD : Standard déviation, écart-type

IAEA- A-14 : matériau de référence

ATMO : Association de surveillance de la qualité de l'air en France

BSE : Electron rétrodiffusé

Bremsstrahlung : Rayonnement de freinage

MCA : Analyseur multicanal pour la spectroscopie de fluorescence X

CRND : Centre de recherche nucléaire de Draria

EDX : Energie dispersive du Spectre X

FUNDPL : Laboratoire de la physique fondamentale et appliquée qui s'appelle maintenant le laboratoire des Procédés Energétiques et Nanotechnologie (LPEN)

MEB : Microscope à balayage électronique

RX : Rayon X

UV : Ultra-violet

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, alors que le marché est très compétitif, l'assurance et le contrôle qualité des produits, qui consistent à garantir que les produits et services répondent aux attentes des consommateurs et se concentrent sur la prévention des défauts, constituent une préoccupation dans le secteur industriel, en particulier dans les dispositifs liés au développement de la recherche scientifique .

Pour maintenir les normes établies, les gouvernements ont établi des politiques pour surveiller la sécurité et la validité de ces dispositifs au sein des laboratoires de recherche scientifique.

Les mesures chimiques ont un impact considérable sur la qualité de vie, l'environnement et l'économie. Il est essentiel que les laboratoires prennent en compte que les résultats d'analyse peuvent ne pas refléter précisément les concentrations réelles. La détection de traces et ultra-traces nécessite des techniques analytiques permettant d'atteindre des limites de détection très basses. Cependant, à ces niveaux, des erreurs, telles que des contaminations, des pertes de substances ou des interférences matricielles et spectrales, peuvent survenir. L'introduction de nouveaux types d'échantillons peut également conduire à des erreurs dans les phases d'échantillonnage et d'analyse.

Bien que des équipements sophistiqués soient disponibles, peu de personnes maîtrisent les concepts physico-chimiques et les calculs mathématiques nécessaires à l'interprétation des données, conduisant souvent à une utilisation de ces outils comme des « boîtes noires ». La réduction des sources d'erreur requiert des systèmes rigoureux d'assurance qualité. Les laboratoires doivent documenter leurs processus dans un manuel qualité afin de respecter les normes internationales et assurer la comparabilité des données.

Les exigences industrielles et scientifiques poussent les laboratoires à démontrer leur compétence technique et la fiabilité de leurs résultats, ainsi qu'à viser une accréditation officielle. La validation des méthodes, l'évaluation des incertitudes, l'utilisation d'étalons primaires et de matériaux de référence certifiés, ainsi que la participation à des tests d'inter-comparaison inter laboratoires, contribuent à garantir la qualité des mesures.

Chaque laboratoire doit ainsi développer son propre système qualité, ce qui implique souvent la création d'un « manuel qualité » et la préparation à l'accréditation [1– 4] .Une fois les critères définis, des cartes de contrôle peuvent être mises en place pour suivre les tendances et identifier les sources d'erreur [5,6]. Dans les mesures chimiques, la traçabilité peut être interrompue chaque fois qu'un échantillon est modifié physiquement ou

chimiquement, et une absence d'harmonisation dans la communication des incertitudes des données peut aussi conduire à une in-comparabilité des résultats. Les enregistrements de non-conformité doivent être régulièrement examinés et classifiés pour permettre une analyse « Pareto » [7–10]. L'accréditation des laboratoires est une des clés acceptées à l'international pour réduire la méfiance [11].

L'accréditation des laboratoires est cruciale pour établir une confiance internationale dans les résultats. Les organismes nationaux d'accréditation évaluent la compétence technique des laboratoires et la conformité de leurs systèmes qualité aux normes *ISO/CEI 17025*. Le guide *EURACHEM* [12] propose des recommandations pour l'assurance qualité, basées sur des principes de gestion de projet. La mise en œuvre d'un système d'assurance qualité, avec une éventuelle orientation vers l'accréditation, demande des ressources en temps et en moyens [13]. Les performances analytiques de *FUNDAPL* qui s'appelle maintenant le laboratoire des Procédés Energétiques et Nanotechnologie (*LPEN*) ont été évaluées en fonction des critères spécifiés, permettant ainsi, si nécessaire, d'identifier les écarts et d'ajuster les procédures analytiques correspondantes. En intégrant l'Assurance Qualité et le Contrôle Qualité (*AQ/CQ*) à une analyse des risques, le laboratoire renforce la fiabilité de ses résultats tout en optimisant les processus pour mieux gérer les risques potentiels. Le concept du « *nœud-papillon* » a été introduit pour la première fois en tant qu'outil de gestion globale de la qualité. Il s'agit d'un modèle visuel qui permet d'identifier, d'analyser et de gérer les risques en représentant les liens entre les causes potentielles, les événements indésirables, et les conséquences. Ce schéma facilite l'identification des mesures de prévention et de protection, contribuant ainsi à une gestion efficace des risques au sein des systèmes de qualité.

Ce travail, considéré comme le premier du genre à l'Université de Blida 1 dans les laboratoires de physique appliquée ou de chimie, porte sur l'étude des monnaies anciennes par fluorescence *X "XRF"* par dispersion d'énergie "*EDXRF*" qui s'est avérée être un choix judicieux pour cette étude. En particulier, la fluorescence *X* est une analyse représentative multi-élémentaire qui a un certain nombre de caractéristiques intéressantes, telles que la simplicité, la sensibilité élevée et la limite de détection basse et non destructive, rapide, la possibilité d'analyser un grand nombre d'échantillons et déterminer la concentration en éléments avec précision[14]. Ce qui la rend particulièrement adaptée à l'analyse des alliages métalliques tels que les pièces de monnaie[15].

Pour clarifier les objectifs et les modalités de cette étude, ce manuscrit est structuré en deux parties principales : une partie théorique, regroupant des généralités et une synthèse

bibliographique, et une partie expérimentale, accompagnée d'annexes. Ces deux parties sont subdivisées en quatre chapitres. Après une introduction générale, le premier chapitre présente les généralités sur les monnaies, en mettant en avant leur importance historique, économique et culturelle. Il explore également le concept de la numismatique, son évolution, et les techniques de fabrication des pièces de monnaie. Une attention particulière est accordée aux matériaux utilisés, notamment les métaux ferreux et non ferreux, ainsi qu'aux différentes formes de dégradation auxquelles ces artefacts peuvent être exposés. Les méthodes de nettoyage et de restauration des pièces anciennes sont également discutées.

Également dans le premier chapitre décrit les bases théoriques de la fluorescence X (XRF) ainsi que les méthodes d'analyse qualitative et quantitative, sont détaillés. Comme nous trouvons les techniques et les équipements utilisés pour l'étude des pièces de monnaies anciennes ou les filtres d'air par fluorescence X sont aussi exposés. Les méthodes expérimentales utilisées sont présentées dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre, traite de l'Assurance de Qualité (QA) et le Contrôle de Qualité (QC), les procédures mises en place pour assurer la fiabilité et la reproductibilité des analyses réalisées sont développées. Les normes de qualité, les vérifications systématiques et les validations des résultats sont discutées et leur traitement statistique est présenté, soulignant l'importance d'un cadre rigoureux pour les travaux de recherche.

Le quatrième chapitre présente les résultats issus des analyses des pièces, exposés de manière claire et pertinente, accompagnés d'une discussion approfondie. Ce dernier chapitre est suivi d'une conclusion générale dans laquelle l'essentiel des travaux réalisés est synthétisé ainsi que les perspectives d'avenir et les défis présentés aux chercheurs dans le domaine des laboratoires de physique et de l'archéologie.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MONNAIES ET BASES THEORIQUES DE LA TECHNIQUE XRF

I.1. Introduction

L'histoire des monnaies reflète l'évolution économique, politique et sociale des civilisations à travers les âges. Ce chapitre introduit les notions fondamentales liées aux monnaies, notamment leurs définitions, classifications, compositions métalliques, ainsi que les procédés de fabrication, de conservation et de restauration, en particulier dans le contexte algérien. Il aborde également les phénomènes de dégradation des objets numismatiques anciens et les méthodes adaptées à leur préservation.

Parallèlement, la spectroscopie, et plus particulièrement la fluorescence X (XRF), constitue un outil analytique essentiel pour l'étude des matériaux métalliques. Cette méthode analytique repose sur l'émission de rayonnement électromagnétique après exposition à des rayons X, offrant une sensibilité élevée et une précision remarquable. Basée sur les travaux fondateurs de Moseley [16,17], et développée expérimentalement dès 1932 par Von Hevesy [18], cette technique permet une identification précise des éléments présents dans un échantillon, avec une sensibilité allant de quelques ppm à 100 % [19]. Ce chapitre expose les principes fondamentaux de la spectrométrie d'émission des rayons X et les bases théoriques nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des analyses chimiques des alliages monétaires présentées dans les chapitres suivants.

I.2. Concepts généraux sur la numismatique

I.2.1. Bref historique

L'émergence de l'expression "donnant, donnant" a ouvert la voie à l'invention de la monnaie. Cependant, au départ, les échanges étaient principalement basés sur le système de troc[20].

La monnaie est depuis longtemps un objet du quotidien et *Jules César* est le premier, à avoir eu l'idée de faire frapper son portrait sur des pièces de monnaie, accompagné de titres ou d'emblèmes incarnant les grands principes de l'*Etat*, suivi par la suite, par tous les empereurs [21].

Les monnaies métalliques ont joué un rôle crucial dans l'histoire de l'humanité en tant que moyen d'échange, unité de compte et réserve de valeur :

L'histoire des pièces de monnaie est vaste et complexe, et elle varie d'une région à une autre et d'une époque à une autre. Voici un aperçu général de l'évolution des pièces de monnaie à travers l'histoire :

1.Au III^e millénaire avant Jésus-Christ : en *Égypte* et en *Mésopotamie*, l'or et l'argent servaient de monnaie de compte, en complément de l'orge [22]. Vers la fin du II^e millénaire avant Jésus-Christ, que les premières monnaies de règlement firent leur apparition en *Chine* et en *Anatolie*.

2.Les Chinois : ont tardivement découvert la métallurgie, ils ont rapidement progressé [20].Au III^e siècle avant Jésus-Christ, les célèbres « sapèques » sont apparues.

3.Les débuts : Les premières formes de monnaie métallique sont apparues il y a des milliers d'années sous forme de morceaux de métal précieux, tels que l'or ou l'argent.

4.Pièces antiques : Les premières pièces de monnaie en métal ont été frappées en *Anatolie* (actuelle *Turquie*) vers 600 av. J.-C. Il s'agissait de pièces en *électrum*, un alliage naturel d'or et d'argent [21].

5.Pièces romaines : L'Empire romain a produit une grande variété de pièces de monnaie en or, en argent et en bronze. Le système monétaire romain était bien documenté, et de nombreuses pièces romaines sont encore disponibles aujourd'hui [21].

6.Pièces médiévales : Au moyen âge, de nombreuses régions ont émis leurs propres pièces de monnaie, souvent avec des inscriptions et symboles locaux [23].

7.Pièces coloniales : Au cours de l'ère coloniale, de nombreuses colonies émettaient leurs propres pièces de monnaie pour faciliter le commerce [24].

8.Pièces modernes : Au fur et à mesure que les nations se sont développées, elles ont créé leurs systèmes monétaires nationaux.

9.Pièces commémoratives : De nombreuses nations émettent des pièces de monnaie commémoratives pour célébrer des événements spéciaux, des personnages historiques ou des anniversaires importants.

10.Pièces en euros : Depuis l'introduction de l'*euro* en 1999, de nombreuses pièces de monnaie en *euros* ont été émises par les pays de la *zone euro*.

I.2.2. L'objectif de numismatique et son importance

La numismatique est une discipline essentielle dans les sciences historiques et archéologiques, car elle étudie les pièces de monnaie et les médailles, offrant ainsi des témoignages matériels durables sur les civilisations passées. Ces objets permettent de reconstituer des chronologies, d'identifier des dirigeants et d'analyser les activités économiques, commerciales et culturelles des sociétés anciennes.

Les fonctions de la monnaie, comme l'unité de mesure des prix, le moyen d'échange et la réserve de valeur, sont également mises en évidence dans l'analyse numismatique [25]. Par exemple, le terme « *moneta* » désigne tout objet accepté d'un commun accord comme instrument d'échange [21].

Les interrogations principales des numismates et historiens concernent l'évolution de la finesse des métaux, la dépréciation, la technologie de fabrication et l'origine des métaux précieux [26]. À ce titre, des analyses métallurgiques élémentaires permettent d'identifier :

- les techniques utilisées (ex. fusion, cire perdue) [27],
- les sources des minerais et leurs implications sur les routes commerciales,
- la circulation monétaire et ses liens avec les relations politiques,
- les degrés d'homogénéité ou d'hétérogénéité des alliages [28] et,
- la caractérisation isotopique des métaux pour identifier provenance et techniques [29].

La classification des pièces entre originaux, copies ou imitations selon leur composition et leur provenance constitue aussi un enjeu majeur pour leur interprétation historique [22].

I.2.3. Techniques de fabrication de monnaie

La fabrication de monnaie métallique est un processus rigoureux comprenant plusieurs étapes [30] :

1. Conception et Gravure

- *Création du design* : Motifs, symboles et textes sont conçus par des artistes, souvent assistés par des logiciels de CAO.
- *Gravure de la matrice* : Le design est gravé sur une matrice avec des équipements de haute précision.

2. Préparation du métal

- *Élaboration de l'alliage* : Utilisation d'alliages comme le cuivre, le nickel ou le bronze.
- *Laminage* : Aplatissement du métal en feuilles uniformes.
- *Découpage* : Découpe des flans (disques métalliques) à l'aide d'une presse.

3. Frappe

- *Estampillage* : Le flan est frappé entre deux matrices pour en imprimer le motif.
- *Finitions* : Certaines pièces sont polies ou enrichies de détails.

4. Contrôle de qualité

- *Inspection visuelle et automatisée* : Détection des défauts et vérification de la qualité de la frappe.
- *Vérification dimensionnelle* : Contrôle du poids et des dimensions.

5. Conditionnement

- Emballage et stockage des pièces avant distribution aux institutions financières.

Ce procédé garantit la fiabilité, la qualité et l'authenticité des pièces produites.

Types de devises des monnaies :

- *Dinar* : Unité en or dérivée du latin *aureus dinarius*, pesant 4,25 g.
- *Dirham* : Monnaie d'argent venant du latin *drachmae*, pesant 2,27 g.
- *Fils* : Monnaie en cuivre issue du latin *follis*, pesant 30 g.

I.3. Présentation Les métaux et alliages dans la fabrication des monnaies

Depuis l'Antiquité, l'utilisation des métaux dans la frappe monétaire repose sur leurs propriétés physiques (résistance mécanique, ductilité, durabilité) et, pour certains, leur valeur intrinsèque (Au, Ag). Si des éléments purs (Cu, Ni, Zn, Al) ont été employés, leur coût, leur usure ou leur sensibilité à la corrosion ont souvent limité leur usage. Les alliages (laiton, bronze, cupronickel, aciers plaqués) permettent d'optimiser les performances mécaniques, chimiques et économiques des pièces. Certaines monnaies modernes intègrent des structures bimétalliques pour renforcer la sécurité.

Tab.I.01. Les métaux et alliages dans la fabrication des monnaies [31] .

Métaux

Métal	Symbole	Utilisation dans les monnaies
Cuivre	Cu	Monnaies anciennes, centimes (placé)
Nickel	Ni	Pièces résistantes à l'usure
Zinc	Zn	Alliage (laiton, monnaies bas coût)
Fer / Acier	Fe	Acier plaqué cuivre
Aluminium	Al	Pièces légères (ex : anciennes pièces françaises ou algériennes)
Argent	Ag	Monnaies anciennes et commémoratives
Or	Au	Monnaies or ou réservées

Alliages

Alliage	Composition	Utilisation
Bronze	Cu + Zn	Pièces modernes et anciennes
Laiton	Cu + Zn	Monnaies modernes et anciennes
Acier plaqué cuivre	Fe + couche de Cu	Centimes modernes (€)
Zamak	Zn + Al + Cu (+ Mg)	Rare, utilisé parfois dans pièces locales

Bimétalliques

Combinaison de deux alliages.

Les métaux et leurs alliages ont joué un rôle fondamental dans l'évolution des sociétés humaines en apportant des solutions à divers problèmes techniques. Leur succès repose sur une large gamme de propriétés adaptées à de nombreuses applications [31] :

- **Résistance à la corrosion** : des alliages comme l'acier inoxydable sont utilisés dans des environnements agressifs (industries chimique et alimentaire).
- **Résistance mécanique** : des matériaux comme l'acier, très robustes, servent dans la construction, les transports et les infrastructures.
- **Légèreté** : l'aluminium et le titane, à la fois légers et solides, sont privilégiés dans l'aéronautique pour alléger les structures.
- **Mouillabilité et usinabilité** : des métaux comme le laiton ou l'aluminium, faciles à mouler et à usiner, sont utilisés pour fabriquer des pièces complexes.

Grâce à ces propriétés, les alliages métalliques sont omniprésents dans des domaines variés : bâtiment, transport, aérospace, médecine, etc. Ils demeurent des matériaux clés dans la résolution de défis technologiques contemporains [31].

I.3.1. Les métaux ferreux

Les métaux ferreux, composés principalement de fer (Fe), sont utilisés dans certaines monnaies modernes, souvent sous forme d'acier ou d'alliages plaqués (comme l'acier cuivré ou nickelé). Leur avantage principal est leur coût réduit, leur résistance mécanique et leur facilité de fabrication. Toutefois, ils sont sensibles à la corrosion, ce qui nécessite un revêtement protecteur.

I.3.1.1. La fonte

La fonte, riche en carbone (>2 %), est dense, peu coûteuse et facile à mouler. Elle n'est pas courante dans les pièces de monnaie modernes [32].

I.3.1.2. L'acier

L'acier contient <2 % de carbone et offre un bon équilibre entre résistance, ductilité et coût. Il est largement utilisé aujourd'hui dans les pièces de faible valeur (1, 2, 5 centimes €), souvent recouvert de cuivre ou de nickel, on distingue plusieurs types d'aciers en fonction de leur utilisation spécifique [33] :

- Aciers généraux : utilisés pour les pièces économiques.
- Aciers inoxydables : résistants à la corrosion, mais coûteux ; parfois utilisés pour des pièces durables ou commémoratives.
- Aciers de traitement thermique et à outils : peu utilisés pour la monnaie, sauf cas spécifiques (sécurité, formes complexes).

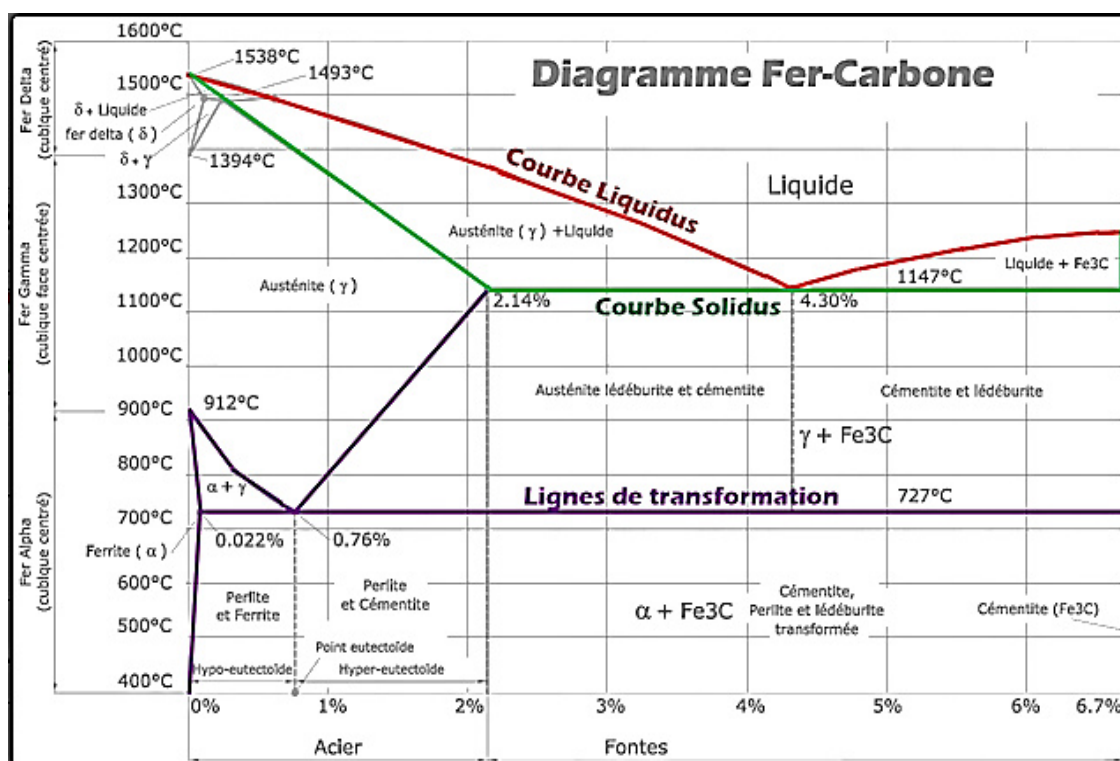


Fig.I.01. Diagramme Fe-C [32].

Les alliages ferreux présentent une densité élevée et une faible résistance à la corrosion, ce qui constitue un inconvénient, notamment dans les domaines exigeant des matériaux légers comme l'aéronautique. Toutefois, ces limites peuvent être atténuées par des traitements spécifiques. En revanche, ils offrent de solides avantages : bonnes propriétés mécaniques, rigidité élevée, résistance aux charges importantes, disponibilité en grande quantité et faible coût, notamment sous forme d'aciers au carbone [34].

I.3.2. Les métaux non ferreux

Les métaux non ferreux regroupent des matériaux ne contenant pas ou très peu de fer et possèdent diverses propriétés avantageuses. Ils sont souvent légers, comme l'aluminium et le titane [35].

Ils se distinguent également par une meilleure résistance à la corrosion, un caractère non magnétique, et une valeur décorative élevée pour les métaux précieux comme l'or et l'argent. En outre, certains, comme le bronze et le cuivre, sont ancrés dans l'histoire et la tradition artistique.

Bien que souvent plus coûteux que les métaux ferreux, leur choix est justifié par leurs qualités spécifiques qui les rendent adaptés à diverses applications industrielles, technologiques et décoratives [34].

I.3.2.1. Les alliages d'aluminium Al

L'aluminium est un métal léger, abondant dans la croûte terrestre (8,23 %), apprécié pour sa faible densité (2,7 g/cm³), sa ductilité et sa facilité de mise en forme [36], sa résistance à la corrosion[37]. Ces propriétés en font un matériau idéal pour les pièces de monnaie modernes, en particulier dans les pays qui cherchent à remplacer des métaux plus coûteux ou lourds (comme l'or, l'argent ou le cuivre).

Les pièces historiques illustrent l'usage de métaux purs, mais les alliages d'aluminium offrent aujourd'hui une alternative économique, légère et résistante[38].

Les alliages d'aluminium sont classés selon un système numérique défini par l'Aluminium Association, en fonction de leur composition principale[39] :

- 1xxx : Aluminium pur ($\geq 99\%$) – excellente résistance à la corrosion.
- 2xxx : Al-Cu – très résistants, utilisés dans l'aéronautique.
- 3xxx : Al-Mn – bonne résistance, facile à former.
- 4xxx : Al-Si – bonne ductilité, utilisés pour les applications mécaniques.
- 5xxx : Al-Mg – haute résistance à la corrosion, parfaits pour les environnements marins.
- 6xxx : Al-Mg-Si – équilibre entre résistance et maniabilité, traitement thermique possible.
- 7xxx : Al-Zn-Mg – très résistants, adaptés aux contraintes mécaniques élevées.
- 8xxx : Contiennent Sn, Cu, Ni – utilisés pour des applications spécifiques comme les roulements.

Le deuxième chiffre du système de désignation, s'il est présent, indique des variations spécifiques dans la composition de l'alliage. Le Troisième et quatrième chiffres, s'ils sont présents, indiquent des variations plus précises de l'alliage. Ils permettent de spécifier des détails plus fins sur la composition de l'alliage [38] .

En utilisant ce système de désignation, il est possible d'identifier rapidement la composition approximative d'un alliage d'aluminium et de comprendre ses caractéristiques principales) [36].

I.3.2.2. Les alliages de cuivre Cu [33]

L'affinage du cuivre, essentiel pour éliminer les impuretés du cuivre brut, se fait par affinage thermique ou électrolytique [37]. Dans la fabrication des pièces de monnaie, divers alliages de cuivre sont utilisés pour améliorer des propriétés comme la résistance à l'usure, la corrosion ou l'usinage [40]:

- **Laitons** : Cuivre et zinc (5 à 45 %), parfois avec plomb, étain, aluminium ou nickel ; résistants mécaniquement et faciles à façonner.
- **Bronzes** : Cuivre et étain, parfois avec zinc ; résistants à la corrosion et faciles à couler.

- **Cupro-aluminium** : Cuivre et aluminium (4 à 14 %), parfois avec fer ou nickel ; résistants, légers, adaptés aux milieux agressifs.
- **Cupro-nickel** : Cuivre et nickel (5 à 44 %), parfois avec fer ou manganèse ; très résistants à la corrosion, fréquemment utilisés pour les pièces modernes.
- **Maillechorts** : Alliage de cuivre, nickel et zinc ; bonne résistance mécanique, bon usinage, aspect argenté.
- **Cupro-silicium** : Cuivre avec 2 à 4 % de silicium, parfois avec fer ou aluminium ; bonne résistance à l'usure et à la corrosion.

I.3.2.3. Les alliages de zinc Zn

L'utilisation du zinc remonte à des époques anciennes, lorsque sa production n'était pas encore maîtrisée [33] . Les premiers alliages de cuivre et de zinc, similaires au laiton moderne, étaient fabriqués en Europe du Nord-Est pour des objets décoratifs et des pièces de monnaie.

Le zinc est particulièrement apprécié pour sa capacité à protéger l'acier contre la corrosion grâce à deux facteurs [34] : sa position dans l'échelle d'électronégativité, où il cède plus facilement des électrons que le fer, formant ainsi une couche protectrice, et ses produits de corrosion (oxydes et carbonates de zinc) qui forment une barrière isolante.

Concernant les alliages de zinc, ils développent une patine protectrice lorsqu'ils sont exposés à l'air, ralentissant ainsi la corrosion, même dans des environnements pollués. En contact avec l'eau, la corrosion dépend des conditions locales, et des précautions peuvent être nécessaires dans certains cas, comme pour les robinets.

Les alliages de zinc sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques, leur résistance à la corrosion et leur capacité à être moulés avec précision.

I.3.2.4. Les alliages de nickel Ni

Les alliages de nickel sont des matériaux composés principalement de nickel et d'autres métaux, utilisés pour leurs excellentes propriétés mécaniques, leur résistance à la corrosion, aux hautes températures, et à la déformation. Ils sont essentiels dans diverses industries, comme l'aérospatiale, l'industrie chimique, et la fabrication de matériel médical. Les pièces de monnaie qui libèrent du nickel constituent un facteur de risque de maladie résultant d'une allergie au nickel [41].

I.3.2.5. Les alliages du magnésium Mg

Le magnésium est un élément chimique qui peut former différents alliages avec d'autres métaux, en améliorant certaines de ses propriétés physiques et mécaniques [37].

Cependant, il est important de noter que le choix de l'alliage dépendra des exigences spécifiques de chaque application, notamment la résistance, la légèreté, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, etc.

I.3.2.6. L'étain Sn

L'étain pur, en raison de sa grande malléabilité et de sa faible résistance mécanique, n'est pas aussi couramment utilisé que les alliages d'étain. L'alliage le plus célèbre contenant de l'étain est le bronze, qui est fabriqué en mélangeant de l'étain avec du cuivre. Le bronze est apprécié pour sa résistance, sa durabilité et sa facilité de moulage, ce qui en a fait un matériau important dans l'histoire de l'humanité, utilisé pour la fabrication d'outils, d'armes, de statues et d'autres objets artisanaux [40].

I.3.2.7. Le plomb Pb

Le plomb n'est pas trouvé à l'état pur en milieu naturel, mais sous forme de minéraux tels que la galène, qui est un sulfure de plomb. C'est un métal de couleur gris bleuâtre qui blanchit lentement lorsqu'il s'oxyde. À température ordinaire, le plomb est un métal mou et très dense qui conduit peu l'électricité [40].

I.3.2.8. Les métaux précieux et leurs alliages

Les métaux précieux comme l'or (Au), l'argent (Ag) et le platine (Pt), ainsi que les platinoïdes (Pd, Rh, Ir, Ru, Os) [34], sont utilisés en numismatique pour leurs propriétés exceptionnelles : inaltérabilité, brillance durable, résistance chimique et conductivité électrique[33], Durabilité exceptionnelle, résistance à la corrosion, permettent la frappe de pièces durables, de haute qualité esthétique et valorisées historiquement comme réserve de richesse.

a) L'or : C'est un métal noble, malléable, inoxydable et excellent conducteur électrique. Utilisé depuis l'Antiquité pour sa valeur stable, sa durabilité et sa facilité à être allié.

Alliages d'or : l'or pur est souvent mélangé à[42]:

- Argent (blanchit ou adoucit la couleur),
- Cuivre (donne de l'or rose ou rouge),
- Nickel, zinc (améliorent la dureté ou la coulabilité),
- Palladium, iridium, rhodium, ruthénium (améliorent blancheur, et résistance à l'usure).

b) L'argent : L'argent est un métal noble très réactif, plus ductile que le cuivre et le meilleur conducteur d'électricité parmi tous les métaux. Stable dans l'air pur et l'eau, il ternit toutefois au contact de l'oxygène. Il est utilisé dans l'électronique, la photographie, l'imagerie médicale, la bijouterie et les arts de la table. Par galvanoplastie, il peut recouvrir

d'autres métaux comme le maillechort. Bien qu'il soit quasiment indestructible, il est moins récupérable que l'or. Ses propriétés en font un matériau précieux et polyvalent [33].

I.3.3. Aperçu sur la métallique des pièces de monnaies au Monde

Les premières monnaies étaient en métaux précieux comme l'or et l'argent. Par la suite, des métaux communs (nickel, cuivre, aluminium...) ont été utilisés pour des pièces de moindre valeur. Les alliages, notamment ceux à base de nickel, se sont imposés pour leurs qualités (résistance, malléabilité, recyclabilité) [43]. Le cuivre-nickel a dominé au XXe siècle, mais face à la hausse des coûts au XXIe, des pays comme l'Inde ont adopté des métaux moins chers. Une analyse de 850 pièces de 52 pays montre une grande variété d'alliages et de compositions.

Le tableau (**Tab. I.02.**) résume ces informations sur les alliages de pièces de monnaie, les revêtements et les compositions.

Tab.I.02. Les Principales alliages de pièces de monnaie [41].

Name of coin alloy and composition of coins ^a	Composition of alloys and platings – metals and concentration (%)	Examples
<i>Acronital</i> , Italian monetary steel, stainless steel	Fe 81.5; Cr 18.5	50, 100, 500 lire (steel part) (ITL) ^b
<i>Aluminium-bronze</i>	Cu 92; Al 6; Ni 2	20 krone (DKK), 500 lire (yellow part) (ITL) ^b 10 centime (FRF) ^b
<i>Bronze</i>	Cu 97; Zn 2.5; Sn 0.5	50 øre (DKK)
<i>Copper-nickel</i> , cupronickel, CuNi	Cu 75; Ni 25	1, 2 euro (silver-coloured part) (EUR). Many other coins worldwide (including GBP, DKK, SEK, USD)
	Cu 84; Ni 16	20 pence (GBP)
<i>Manganese-brass</i>	Cu 88.5; Zn 6; Mn 3.5; Ni 2	1 dollar (USD)
<i>Nickel</i>	Ni 100	1, 2 franc (FRF) ^b
<i>Nickel-brass</i>	Cu 75; Zn 20; Ni 5	1, 2 euro (yellow part) (EUR), 1pound (GBP)
<i>Nordic gold</i>	Cu 89; Al 5; Zn 5; Sn 1	10, 20, 50 cent (EUR), 10 krona (SEK)
<i>Silver in CuNiZn</i>	Ag 40 in Cu 50; Ni 5; Zn 5	1 krona (SEK) ^c
<i>Plated, covered</i>	CuNi-plated Cu	10, 25, 50 cent (USD)
	Cu-plated steel	1, 2, 5 cent (EUR) 1, 2 pence (GBP)
	Cu-plated Zn	1 cent (USD)
	Ni-plated steel	5, 10 pence (GBP) ^d
<i>Combination coins</i> , bi-colour, bi-metallic	Outer and inner parts of different alloy (two colours)	1, 2 euro (EUR) 2 pound (GBP)
<i>Three layers</i>	A core with a layer of other alloy or metal on each surface	5 krona (SEK), 1, 2 euro (inner part) (EUR)

^aItalics = expression used throughout this paper; normal font = other often used expression.

^bReplaced by the euro.

^cManufactured until 1968.

^dIntroduced in 2012.

• La stabilité chimique et physique des alliages

La stabilité chimique et physique des alliages utilisés dans les pièces de monnaie est essentielle pour assurer leur durabilité face à l'usure, la corrosion et les agressions environnementales. Les principaux alliages employés, tels que le cuivre-nickel (Cu-Ni), le bronze (Cu-Sn) et le laiton (Cu-Zn), sont choisis pour leurs propriétés de résistance à la corrosion, à l'oxydation et à l'usure [44]. La stabilité exceptionnelle de l'alliage Cu-Ni ne s'explique pas uniquement par les potentiels électrochimiques standards de ses composants (Cu : +0,34 V, Ni : -0,23 V), mais découle d'une synergie entre la formation d'une solution solide monophasée, qui empêche la corrosion galvanique interne, et le développement d'une couche passive protectrice à sa surface [45].

Les mécanismes de corrosion affectant ces alliages incluent la corrosion uniforme, la corrosion galvanique, notamment lorsque des métaux de potentiels différents sont en contact, et la corrosion localisée (pitting), favorisée par des agents agressifs. Par ailleurs, des facteurs environnementaux tels que l'humidité, la présence de polluants acides ou salins, et les variations extrêmes de température accélèrent la dégradation des alliages.

Pour améliorer leur résistance, des méthodes de protection sont recommandées, incluant l'application de revêtements protecteurs, l'utilisation d'éléments d'alliage inhibiteurs comme le phosphore ou le chrome, ainsi que le maintien de conditions de stockage adaptées afin de limiter l'exposition aux agents corrosifs.

I.4. Les formes de dégradation des métaux

Les artefacts archéologiques subissent diverses formes de dégradation dues à leur exposition prolongée à des conditions environnementales défavorables, notamment :

1. **Changements de couleur** liés à des réactions chimiques avec le sol ou l'environnement.
2. **Minéralisation totale**, où les minéraux du sol remplacent les matériaux d'origine, rendant l'objet fragile.
3. **Gonflement de la couche extérieure** à cause de l'absorption de fluides, entraînant une déformation.
4. **Fragilité** due à des facteurs mécaniques ou environnementaux.
5. **Rouille et oxydation** affectant surtout les objets métalliques comme ceux en fer ou en bronze.

Ces altérations compromettent la structure et l'apparence des artefacts, d'où l'importance de méthodes de conservation adaptées pour assurer leur préservation.

I.4.1. Facteurs de dégradation

Les principaux facteurs de dégradation des artefacts archéologiques, à la fois pendant leur enfouissement et une fois qu'ils sont exposés à l'environnement extérieur est :

I.4.1.1. Facteurs pendant l'enfouissement

Pendant l'enfouissement, plusieurs facteurs influencent la préservation des artefacts. L'humidité joue un rôle crucial, pouvant causer la corrosion des métaux, la dégradation des matières organiques et favoriser les micro-organismes. Les sels du sol, en remontant par capillarité, cristallisent en surface et provoquent des dommages mécaniques. Selon l'environnement, les artefacts développent des patines différentes : verte en milieux humides (comme au Royaume-Uni ou dans les Balkans) et noire en milieux secs (comme en Syrie ou en Jordanie).



Patines vertes

patines du désert

Fig.I.02. L'effet des sels sur les pièces de monnaie [46].

Facteurs biologiques et gazeux d'altération des artefacts : Certains gaz du sol, comme le dioxyde de carbone, peuvent réagir avec les matériaux, notamment les calcaires, en formant des carbonates.

I.4.1.2. Facteurs de dégradation externe

- **Température et chaleur** : Les variations thermiques, notamment les cycles de gel/dégel et les températures élevées, provoquent des contraintes mécaniques et accélèrent les réactions chimiques.
- **Lumière** : L'exposition prolongée à la lumière, surtout aux UV, peut causer la décoloration et la détérioration des matériaux sensibles comme les pigments et les textiles.
- **Pollution de l'air** : Les gaz polluants (oxydes de soufre, d'azote, particules fines) réagissent avec la surface des artefacts, entraînant une dégradation chimique et une altération visuelle.

La conservation et la préservation des artefacts archéologiques impliquent souvent la gestion de ces facteurs pour minimiser leur impact sur les objets historiques. Cela peut inclure des mesures telles que le contrôle de l'humidité, la stabilisation chimique, la protection contre la lumière et la mise en place de conditions d'exposition contrôlées dans les musées et les expositions :

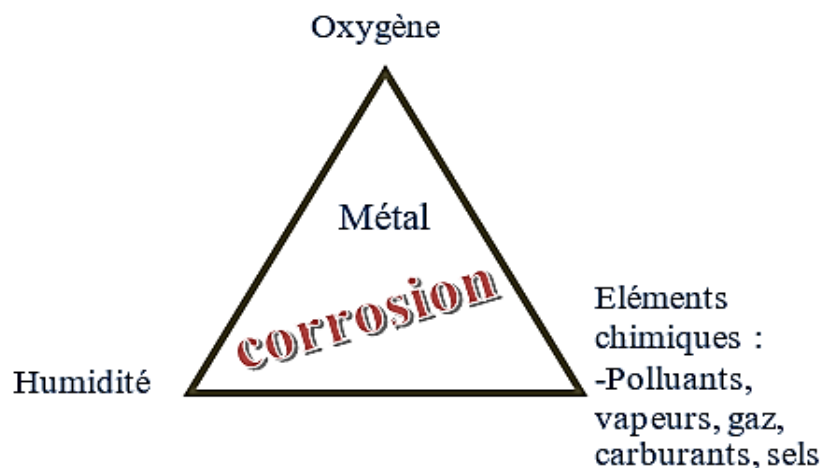


Fig.I.03. Triangle de corrosion.

I.4.2. Le nettoyage

Le nettoyage des pièces anciennes doit être réalisé avec prudence, car il peut altérer leur valeur historique et numismatique. Il est souvent préférable de les conserver dans leur état d'origine, même si elles sont oxydées. L'analyse par fluorescence X, non destructive et précise, est efficace pour étudier les alliages, à condition que la surface soit bien préparée (abrasion ou électro-polissage) [47]. Cette méthode, combinée à un nettoyage doux, est généralement la plus recommandée.

Les précautions essentielles incluent :

1. Évaluer la valeur de la pièce avant tout nettoyage.
2. Utiliser des méthodes douces (brosse ou gomme).
3. Éviter les produits chimiques agressifs.
4. Porter des gants pour éviter toute contamination.
5. Vérifier les traces de nettoyage antérieur.
6. Consulter un expert en cas de doute.

I.4.2.1. Nettoyage manuel à sec



Fig.I.04 brosse. doux à poils en laiton [27].

Cette méthode implique le nettoyage des pièces de monnaie sans l'utilisation de liquides, généralement en utilisant des brosses douces ou des chiffons pour éliminer la saleté et l'oxydation.

I.4.2.2. Nettoyage manuel humide

- **Eau tiède** : Cette méthode consiste à tremper les pièces de monnaie dans de l'eau tiède pour enlever la saleté et les résidus.

- **Eau distillée** : L'utilisation d'eau distillée est préférable car elle ne contient pas de minéraux ou de contaminants.

I.4.2.3. Nettoyage mécanique automatisé

Cette méthode implique l'utilisation d'outils mécaniques, tels que des micromoteurs ou des tours dentaires flexibles, pour nettoyer les pièces de monnaie. Elle est efficace mais peut provoquer des vibrations qui peuvent endommager des pièces fragiles.

I.4.2.4. Nettoyage chimique

Le nettoyage chimique est généralement déconseillé, mais il peut être utilisé avec des produits chimiques tels que le bicarbonate de sodium ou la soude caustique en quantités très faibles. Cette méthode doit être utilisée avec précaution en raison des risques associés aux produits chimiques.

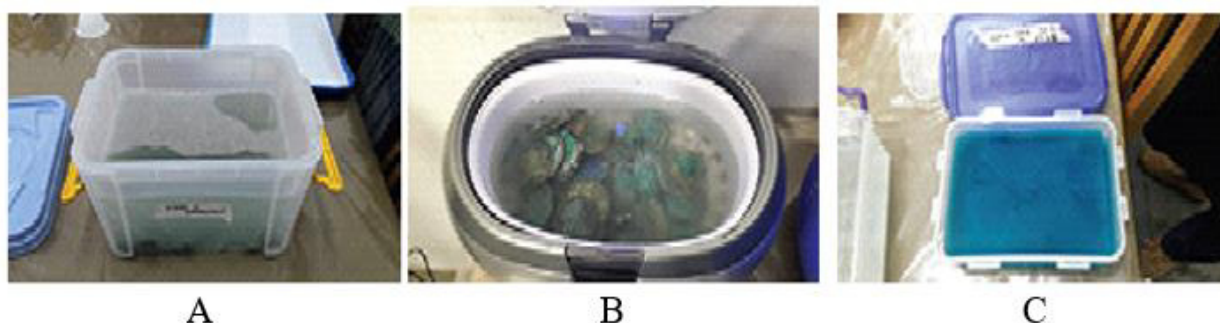


Fig.I.05. Les différentes étapes du nettoyage par traitement chimique comprennent:
A) l'utilisation d'un mélange d'eau et de tensioactifs, B) l'immersion dans un bain à ultrasons, C) le traitement dans un bain d'EDTA di-sodique et tétra-sodique [27].

I.4.2.5. Nettoyage par électrolyse

Cette méthode est efficace pour le nettoyage des métaux. Elle implique l'utilisation d'une solution d'eau avec du bicarbonate de soude et un chargeur de batterie de voiture pour créer un processus d'électrolyse qui élimine la saleté des pièces de monnaie.



Fig.I.06. Nettoyage des pièces par électrolyse [46].

Il convient de souligner que le nettoyage des pièces de monnaie, en particulier celles ayant une grande valeur, doit être réalisé avec la plus grande prudence afin d'éviter tout dommage. Les techniques utilisées doivent être adaptées à l'état de la pièce, à sa composition, ainsi qu'à son importance historique ou numismatique. Il est fortement conseillé de solliciter l'avis d'experts en numismatique avant d'entreprendre le nettoyage de pièces précieuses.

I.4.3. Restauration et Protection des pièces de monnaie ancienne

La restauration et la protection des pièces de monnaie ancienne sont des étapes essentielles pour préserver leur valeur historique, esthétique et monétaire. Pour restaurer et protéger les pièces de monnaie anciennes il faut :

- **La manipulation** : Lorsque vous manipulez des pièces anciennes, assurez-vous de toujours les tenir par les bords. Évitez de toucher la surface de la pièce avec vos doigts, car les huiles et la saleté de la peau peuvent provoquer des taches [27] .

- **Nettoyage** : Éviter de nettoyer les pièces de monnaie anciennes à moins que cela ne soit absolument nécessaire. Le nettoyage inapproprié peut endommager la patine et la valeur de la pièce. Si on doit nettoyer une pièce, on utilise de l'eau distillée tiède et un chiffon doux pour enlever la saleté légère. Ne jamais utiliser de produits chimiques, de polisseurs ou de brosses métalliques.

- **Stockage** : Conserver les pièces de monnaie dans des enveloppes spéciales pour ça, des capsules en plastique ou des pochettes numismatiques pour les protéger de la poussière, de l'humidité et de l'oxygène. Éviter de stocker des pièces de monnaie en vrac ou en contact

direct les unes avec les autres, car cela peut provoquer des éraflures et des réactions chimiques entre les métaux.

- **Environnement** : Éviter de stocker des pièces de monnaie dans des endroits exposés à la lumière directe du soleil, à des températures extrêmes ou à des variations d'humidité. Idéalement, conserver-les dans un endroit frais, sec et sombre.

- **Conservation** : Les pièces de grande valeur ou historiques, envisagé de les faire évaluer par un numismate professionnel. Il pourra vous conseiller sur la meilleure façon de les conserver et de les protéger.

- **Ne pas altérer** : Éviter de modifier, nettoyer chimiquement, polir ou perforer vos pièces de monnaie ancienne. Toute altération peut considérablement réduire leur valeur.

- **Documentation** : Prendre des photos des pièces de monnaie et noter toutes les informations pertinentes, telles que la date, le lieu de frappe, la valeur estimée, etc. Cela peut être utile pour la documentation et l'assurance.

En général, la restauration des pièces de monnaie anciennes est déconseillée, sauf pour un professionnel qualifié. La plupart des collectionneurs préfèrent conserver les pièces dans leur état d'origine autant que possible. En cas de doutes sur la manière de traiter une pièce en particulier, il est recommandé de consulter un expert en numismatique pour obtenir des conseils spécifiques.

I.5. Avis général sur les monnaies Algériennes pendant et après le colonialisme

La monnaie algérienne, comme la plupart des monnaies du monde, a évolué au fil du temps. Son bref développement est présenté dans ce qui suit :

- **Période coloniale française** : Avant l'indépendance de l'Algérie en 1962, la monnaie utilisée en Algérie était le franc français.
- **Indépendance en 1962** : L'indépendance de l'Algérie a conduit à l'introduction de la monnaie nationale, le dinar algérien (DZD). Il a remplacé le franc français.
- **Émission de billets et de pièces** : Le dinar algérien a été émis sous forme de billets de banque et de pièces de monnaie. Les billets ont été émis en différentes coupures pour faciliter les transactions, les premiers ont été conçus pour refléter l'histoire et la culture de l'Algérie.
- **Modernisation de la monnaie** : L'Algérie a continué à moderniser sa monnaie en introduisant de nouvelles séries de billets et de pièces, avec des éléments de sécurité améliorés pour lutter contre la contrefaçon.

- **Utilisation du dinar aujourd'hui** : Le dinar algérien est toujours la monnaie en circulation en Algérie. Il est utilisé pour les transactions quotidiennes et les échanges commerciaux dans le pays. La Banque d'Algérie est l'autorité monétaire qui régule la monnaie.

- **L'histoire du dinar algérien (DZD)** : remonte à l'indépendance de l'Algérie en 1962, lorsque le pays a obtenu sa souveraineté politique vis-à-vis de la France. En 1964, le Dinar Algérien est créé à la faveur d'un décret présidentiel et la Banque centrale d'Algérie met en circulation, la même année, la première série de billets comptant 4 coupures de billets de banque. Cette série illustre des paysages des régions du nord et du sud du Pays[48]. En 1964, date de création de la monnaie nationale, et notamment le Dinar algérien.

L'image en **l'annexe 01** montre l'article qui témoignait du premier lancement du dinar algérien sur le marché algérien.

L'histoire du franc : Le terme « franc » apparaît en 1360 avec une monnaie portant l'inscription royale [49], mais il ne devient officiellement la monnaie nationale française qu'en 1795.

Caractéristiques techniques des pièces Euros : [50]

L'euro est la monnaie commune des pays de la zone euro. Les faces communes des pièces, créées par Luc Luycx, représentent l'unité européenne, avec des cartes datant d'avant l'élargissement de 2004 ou mises à jour en 2007. Certains pays comme l'Italie, l'Autriche et le Portugal ont adopté ces nouveaux dessins dès 2008.

Les pièces de 1 à 5 centimes illustrent la position de l'Europe par rapport à l'Afrique et l'Asie [51].

Elles intègrent des signes de sécurité pour une reconnaissance automatique dans toute la zone euro. Les pièces de 1 et 2 euros utilisent le bimétallisme et une structure en sandwich, tandis que les 10 à 50 centimes sont fabriquées avec un alliage nordique. Les 2 euros comportent en plus un lettrage sur la tranche. Toutes ces caractéristiques visent à empêcher la contrefaçon et à garantir la fiabilité de la monnaie.

I.6. Interaction des photons avec la matière

Le terme "photon" est utilisé pour décrire les rayonnements électromagnétiques émis soit lors des transitions nucléaires, connues sous le nom de "rayons γ ", soit lors des transitions électroniques dans l'atome, appelées "rayons".

Les interactions des photons avec la matière, par lesquelles des photons individuels sont éliminés ou déviés d'un faisceau primaire de rayons X ou γ , peuvent être classées selon les critères suivants [52]:

Type de cible : avec laquelle le photon interagit, comme les électrons, les atomes ou les noyaux.

Type d'événement : qui a lieu, tel que l'absorption, la diffusion ou la production de paires.

Les photons interagissent avec la matière par absorption ou diffusion, avec ou sans transfert d'énergie. Les interactions principales incluent l'effet photoélectrique, la diffusion Compton, la création de paires et les réactions photonucléaires[53].

Contrairement aux particules chargées, les rayons X pénètrent profondément dans la matière en raison de leurs interactions rares et aléatoires. Ils sont dits indirectement ionisants. Dans la gamme de 0 à quelques MeV, ces processus restent les mécanismes dominants[54] .

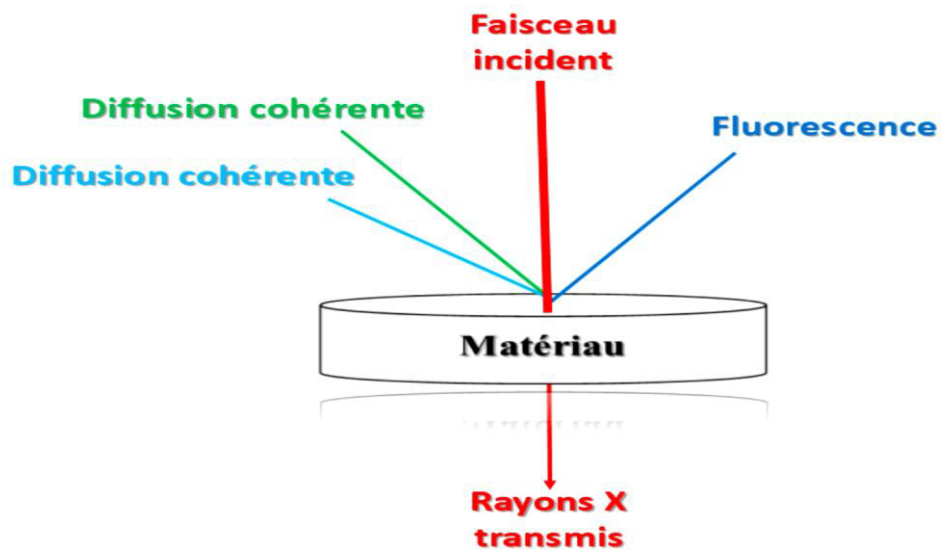


Fig. I.07. Les principales interactions des photons avec la matière [55].

I.6.1. Processus d'interaction

I.6.1.1. Emission radiation « Émission de rayonnement »

I.6.1.1.1. L'effet photoélectrique

Le photon entre en collision avec un électron des couches internes de l'atome. L'énergie E du photon incident est transférée à l'électron, provoquant son éjection de sa

couche. Une partie de cette énergie est utilisée pour libérer l'électron interne (énergie de liaison W), tandis que l'excédent d'énergie se manifeste sous forme d'énergie cinétique (E_{cin}) de l'électron éjecté. Par conséquent, l'effet photoélectrique se produit uniquement lorsque l'énergie du photon incident dépasse l'énergie de liaison de l'électron :

$$E = W + E_{cin} \quad (1.1)$$

L'énergie cinétique du photoélectron est ensuite transférée au milieu lors de futures ionisations. Lorsque l'atome retourne à son état fondamental, il émet de l'énergie sous forme d'un photon de fluorescence ou d'un électron Auger (voir la **Fig. I.08.**).

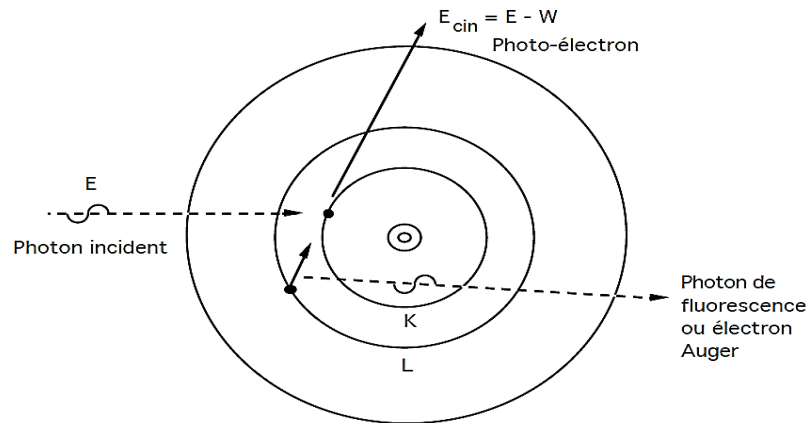


Fig. I.08. Effet photoélectrique : E représente l'énergie du photon incident, W correspond à l'énergie de liaison de l'électron, et E_{cin} désigne l'énergie cinétique de l'électron émis[56].

L'absorption photoélectrique est le processus privilégié en spectroscopie des rayons gamma, car le photon incident transfère toute son énergie au détecteur, et ce processus prédomine principalement pour les photons de faible énergie ($<200 \text{ KeV}$). Cette interaction dépend du numéro atomique Z du matériau absorbant est généralement approximée par une expression de probabilité d'absorption (τ) donnée comme suit [56] :

$$\tau \propto \frac{Z^n}{E_\gamma^{3.5}} \quad (1.2)$$

Où la valeur de l'exposant " n " se situe généralement entre 4 et 5, en fonction du matériau absorbant. Cette dépendance à Z explique pourquoi des matériaux à fort numéro atomique (Z) tels que le plomb, avec $Z = 82$, sont souvent choisis à des fins de protection contre les rayons gamma.

I.6.1.1.2. La Fluorescence

La fluorescence est un phénomène où le bombardement d'un matériau par un rayonnement gamma ou X provenant d'une source radioactive ou d'un tube à rayons X

entraîne l'émission de rayonnements X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'excitation se produit principalement par effet photoélectrique (voir la **Fig. I.08**).

Le spectre de rayonnement X obtenu diffère de celui obtenu par excitation particulière en ce qui concerne la forme du bruit de fond [57] . .

Le phénomène de fluorescence X , une émission secondaire de rayons X , est caractéristique des atomes qui composent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet non seulement de déterminer la composition en éléments chimiques de l'échantillon, mais aussi de quantifier leur concentration massique [58] .

a)-principe de la fluorescence :

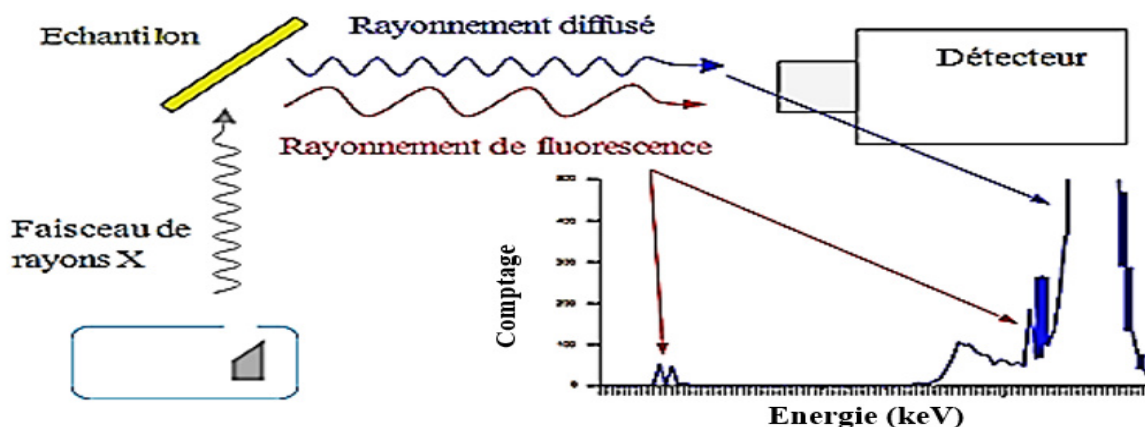


Fig. I.09. Obtention du spectre de fluorescence. [59]

Lorsque l'on irradie un échantillon avec un faisceau X voir la **Fig. I.09** , l'échantillon atténue ce faisceau et, en réponse, agit comme une source de rayons X . Dans le contexte de l'analyse spectrale, on peut distinguer entre le rayonnement diffusé (de couleur bleue) et le rayonnement de fluorescence (de couleur rouge).

L'analyse par fluorescence X ou la spectroscopie XRF est l'ensemble des mesures effectuées sur ces raies XRF . La fluorescence X , pour l'ensemble des éléments, couvre une large plage d'énergies allant de 40 électronvolts (eV) à plus de 100 (keV) ou une plage de longueurs d'onde allant de 31 (nm) à 0,012 nm [60] .

b)-Transition permise :

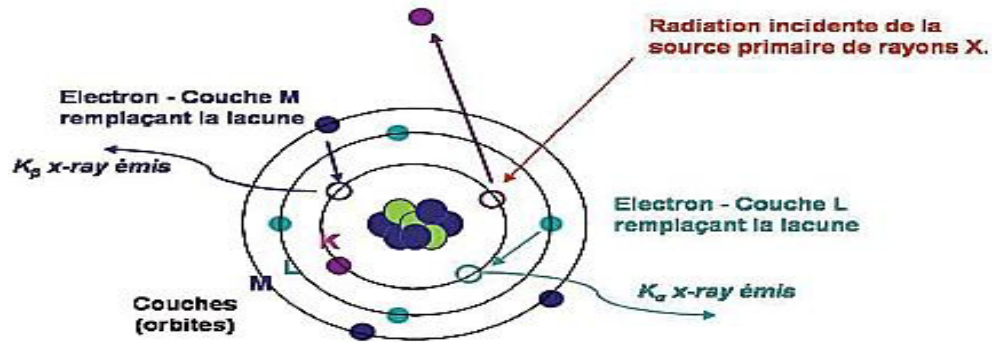


Fig. I.10. Principe de la spectrométrie de fluorescence X [61].

Lorsque l'échantillon à analyser est exposé à un faisceau de rayons X, les photons X émis par un tube ont suffisamment d'énergie pour arracher des électrons des couches électroniques proches du noyau des atomes. Cela provoque l'ionisation de l'atome, lequel tend à revenir à son état d'équilibre. Un électron d'une couche électronique externe vient combler la lacune laissée par l'électron éjecté, et cette transition électronique s'accompagne de l'émission d'un photon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome. Ce phénomène est connu sous le nom de fluorescence X. Plusieurs transitions électroniques sont possibles, ce qui signifie qu'un atome peut émettre plusieurs types de photons X. Ce phénomène s'accompagne de l'émission d'un rayonnement X qui est caractéristique de l'élément en question. Ces raies sont appelées raies de fluorescence X (XRF). Plusieurs transitions électroniques sont possibles, la transition $L \rightarrow K$ est traditionnellement appelée $K\alpha$, la transition $M \rightarrow K$ est appelée $K\beta$, la transition $M \rightarrow L$ est appelée $L\alpha$ et ainsi de suite (notation de Siegbahn) [58] .

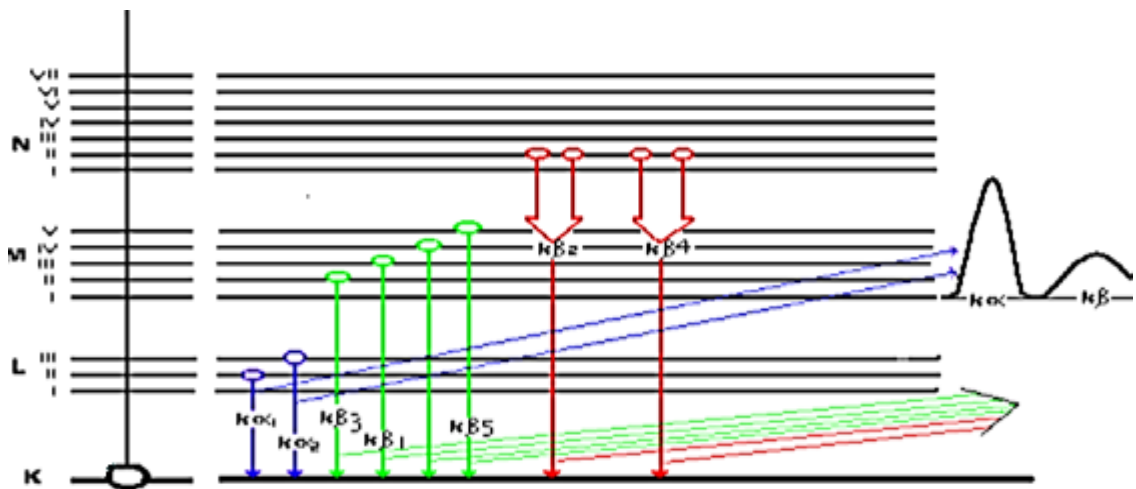


Fig. I.11. Principales Transitions permises des électrons des couches internes.[57]

Sous l'effet des rayons X, les atomes dans l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. Cependant, cet état excité est instable, et les atomes ont tendance à retourner à leur état fondamental en libérant de l'énergie, notamment sous forme de photons X. Chaque atome, ayant sa propre configuration électronique, émet des photons avec des énergies et des longueurs d'onde spécifiques. L'énergie des rayons X émis est déterminée par une équation particulière.

$$E_x = E_K - E_L = h\nu \quad (1.3)$$

Avec h constante de Planck $h = 6.62610^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$.

Les transitions obéissent aux règles de sélection :

$$\Delta l = \pm 1 \text{ et } \Delta j = 0, \pm 1 \quad (1.4)$$

Avec : n , l et j sont respectivement les nombres quantiques principal, orbital et total pour lesquels : $0 \leq l \leq (n-1)$, $j = l \pm 1/2$ sont représentées sur la **Fig. I.11**.

- **Portée de la méthode de fluorescence à rayons x :**

La méthode de fluorescence à rayons X repose sur la relation entre la longueur d'onde (ou énergie) des photons de rayons X émis par un élément et son numéro atomique, conformément à la loi de Moseley [62] :

$$E_{mn} = R_H (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.5)$$

Avec R_H étant la constante de Rydberg et σ étant la constante de blindage de l'atome qui a une valeur légèrement inférieure à l'unité. Et Z : numéro atomique, m , n : nombres quantiques correspondants aux niveaux d'énergie initial et final.

L'énergie des transitions entre les niveaux atomiques est proportionnelle au carré du numéro atomique. Cette relation permet, grâce à des spectromètres à dispersion de cristaux ou d'énergie, d'identifier les éléments présents dans un échantillon et de calculer leurs concentrations en mesurant l'intensité des raies caractéristiques. Les spectromètres à rayons X couvrent généralement une plage de 0,4 à 20 Å, permettant l'analyse des séries K et L de nombreux éléments, bien que les raies des séries M et N soient moins utiles en raison du faible rendement fluorescent pour les éléments légers [63] .

I.6.1.2. Emission non radiation « Émission sans rayonnement »

I.6.1.2.1. Effet Auger

Il s'agit d'un processus interne atomique de désexcitation qui diminue le nombre de rayons X de fluorescence générés lors de l'excitation d'un atome. Ce mécanisme rivalise ainsi

avec l'émission caractéristique des rayons X. En effet, si l'énergie d'un rayon X produit par une lacune dans la couche *K* est suffisante pour créer une lacune dans la couche *L* (voir la **Fig. I.12.**), un rayon X caractéristique primaire est sacrifié, engendrant la libération d'un électron Auger. Cet effet se manifeste exclusivement dans les couches externes de l'atome (*L, M, ...*). Ce processus est nommé d'après le physicien français Pierre Auger.

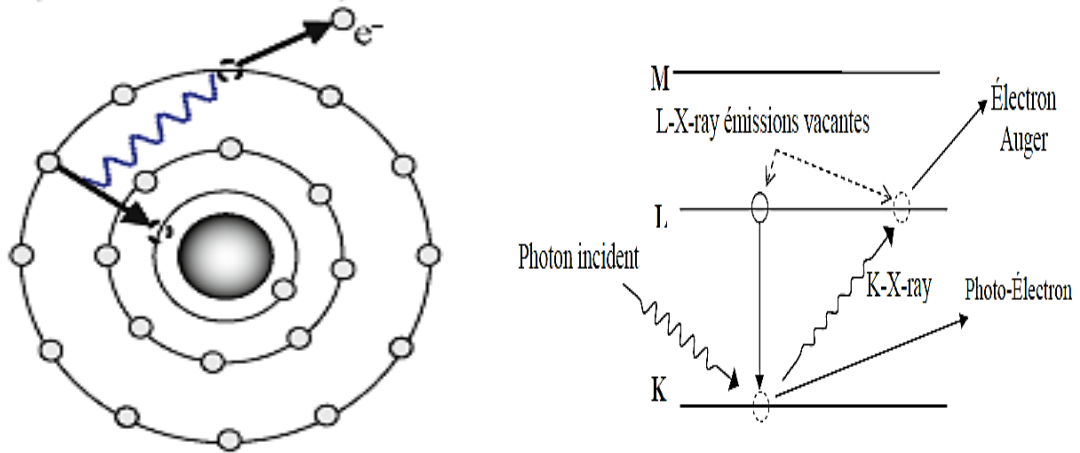


Fig. I.12. Schéma représentatif de l'effet Auger.[64]

I.6.1.2.2. Les Diffusions

- **Diffusion élastique cohérente « Rayleigh »** : Le photon des rayons X subit une diffusion à un faible angle, sans que les rayons X ne subissent de changement d'énergie ni de perte d'énergie dans le milieu (le photon diffusé conserve la même énergie que le photon incident). Au cours de cette interaction, les électrons ne sont pas éjectés, et aucune ionisation ne se produit. Le photon subit un changement de moment, mais son énergie reste inchangée.

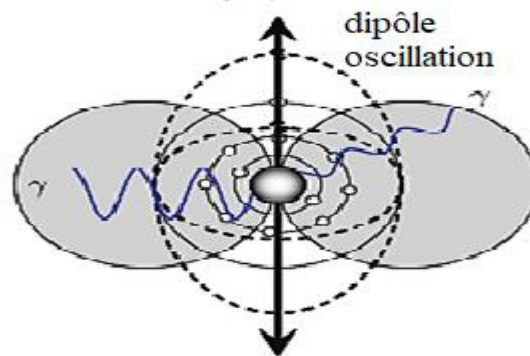


Fig. I.13. Illustre la diffusion Rayleigh cohérente.[64]

La possibilité de diffusion Rayleigh augmente proportionnellement à l'accroissement de *Z* de l'absorbant et à la diminution de l'énergie des rayons X.

- **Diffusion inélastique incohérente « Compton »** : Un photon peut interagir avec un électron qui est libre ou faiblement lié, transférant ainsi une portion de son énergie à cet électron. Cette interaction est ce que l'on appelle la diffusion inélastique d'un photon par une

particule chargée presque libre, habituellement un électron. En conséquence, le photon, maintenant moins énergétique, est diffusé dans une direction différente de sa trajectoire initiale (voir la **Fig. I.14**). Pour les photons X qui sont examinés dans ce contexte, la majeure partie de l'énergie est transférée au photon diffusé.

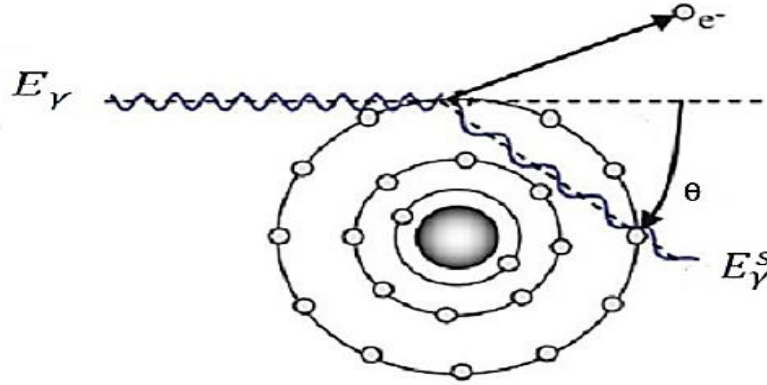


Fig. I.14. Diffusion Compton ou incohérent [64].

L'application de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement nous permet d'aboutir à l'expression suivante de l'énergie du photon diffusé [53] :

$$E_{\gamma}^s = \frac{E_{\gamma}}{1 + \left(\frac{E_{\gamma}}{m_0 c^2}\right)(1 - \cos \theta)} \quad (1.6)$$

Où $E_{\gamma} = h\nu$ est l'énergie des photons incidents, E_{γ}^s énergie du photon diffusé, θ angle de diffusion et $m_0 c^2$ énergie de masse au repos des électrons.

L'énergie cinétique de l'électron après la collision est donnée par :

$$K_e = E_{\gamma} - E_{\gamma}^s = \frac{E_{\gamma}^2 (1 - \cos \theta)}{m_0 c^2 + E_{\gamma} (1 - \cos \theta)} \quad (1.7)$$

On peut voir que puisque tous les angles de diffusion sont possibles, l'énergie électronique est dans la plage de 0 pour $\theta = 0^\circ$ et $\frac{2E_{\gamma}}{(2m_0 c^2 + 2E_{\gamma})}$ pour $\theta = 180^\circ$ et que le photon ne perd jamais la totalité de son énergie dans une collision.

• **Création de paires « matérialisations » :** Lorsque l'énergie des photons atteint ou dépasse $1,02 \text{ MeV}$, on peut observer la transformation de ces photons en un couple électron-positron. En d'autres termes, lorsque l'énergie incidente du photon X est supérieure au double de l'énergie au repos d'un électron $h\nu = 2m_0 c^2 = 1.02 \text{ MeV}$, la transformation est possible. Ce phénomène est rendu possible grâce à l'intense champ électrique près d'un noyau atomique, qui permet l'absorption totale du photon, suivi de l'émission d'un couple électron-

positron. L'excès d'énergie, qui dépasse $1,02 \text{ MeV}$, est converti en énergie cinétique pour le couple électron-positron. Souvent, le positron est annihilé à la suite de collisions dans le milieu, entraînant l'émission de deux photons d'annihilation émis dans des directions opposées, à 180 degrés l'un par rapport à l'autre [53].

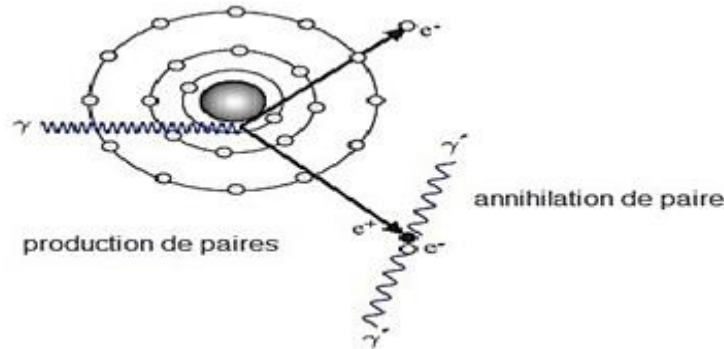


Fig. I.15. Principe de l'interaction photon-matière pour la production de paires, le processus successif d'annihilation des paires est également illustré.[64]

• **Effet photo-nucléaire :** L'effet photo-nucléaire consiste à l'absorption d'un photon par un noyau. Ceci conduit par la suite à l'émission d'un ou plusieurs nucléons. Les réactions photo-nucléaires sont symbolisées comme suit : $(\gamma, n); (\gamma, p); (\gamma, \alpha)$

Cet effet est négligeable devant les trois effets (photoélectrique, Compton, création des paires).

I.6.2. Domaines d'appariation des différents effets

Les effets photoélectriques, le phénomène Compton et la production de paires sont les processus les plus probables dans la gamme d'énergie allant de $0,01$ à 10 MeV .

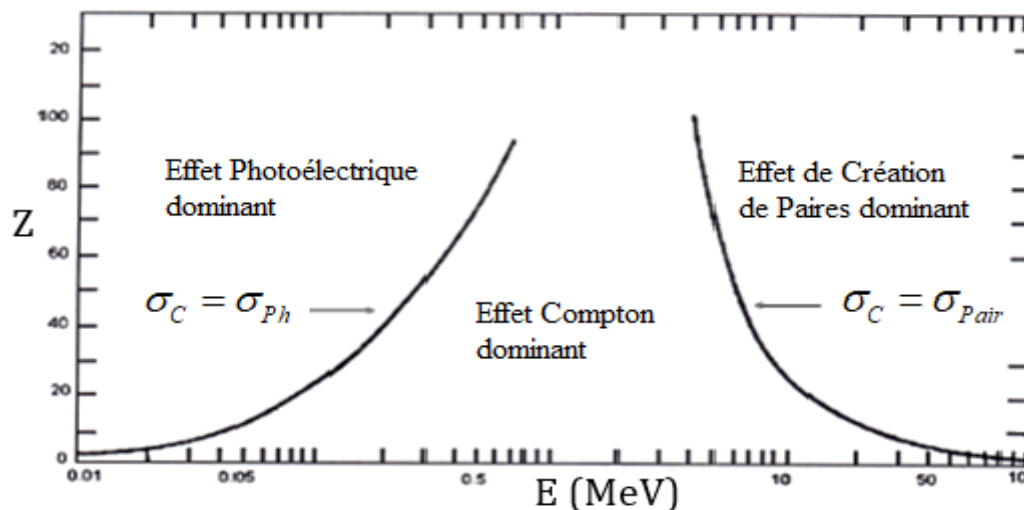


Fig. I.16. Zones de prédominance des sections efficaces d'interaction des photons avec la matière dans le plan énergie/numéro atomique de l'absorbeur [65] .

L'interaction des rayons X avec la matière dépend du numéro atomique (Z) et de l'énergie des photons. Pour les éléments légers, la diffusion Compton prédomine, tandis que

pour les éléments plus lourds, ce sont l'effet photoélectrique à basse énergie et la production de paires à haute énergie qui dominent. La diffusion Rayleigh est importante pour les éléments à Z élevé, alors que Compton l'est pour les faibles Z . Ces interactions, ainsi que la diffraction des rayons X et le rayonnement continu, contribuent au bruit de fond des spectres. La dispersion diminue avec l'augmentation de Z , la diffusion Compton disparaissant au profit de Rayleigh chez les éléments lourds.

I.7. Principes fondamentaux de la physique des rayons X

Pour la découverte d'un nouveau type de rayonnement capable de pénétration élevée, Wilhelm Conrad Röntgen a été récompensé par le premier prix Nobel de physique en 1901 [66]. En 1895, lors d'expériences avec des électrons accélérés, il a découvert un rayonnement capable de traverser des objets optiquement opaques, qu'il a nommé les rayons X [67].

I.7.1. Caractéristiques générales

Les rayons X, ou rayons Röntgen, sont des radiations électromagnétiques ayant des longueurs d'onde comprises approximativement entre 0,005 et 10 nm. À l'extrémité des courtes longueurs d'onde, ils chevauchent les rayons γ , et à l'extrémité des longues longueurs d'onde, ils se rapprochent des radiations ultraviolettes [52] .

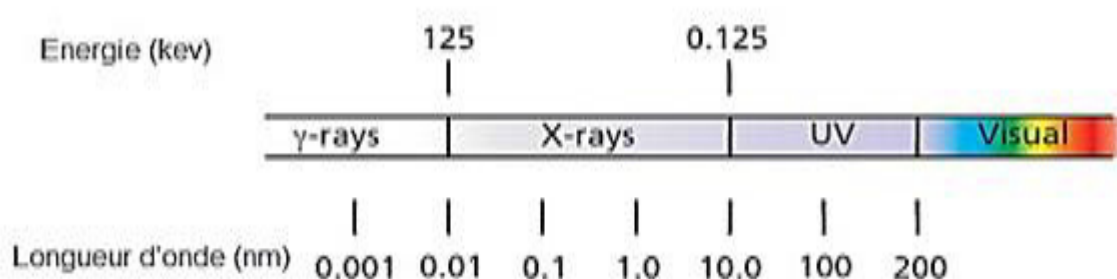


Fig.I.17. Rayons X et autres rayonnements électromagnétiques [68] .

I.7.2. La production des rayons X

Les rayons X sont produits lorsque des électrons frappent une cible, perdant de l'énergie par ionisation, excitation atomique et émission de photons de rayons X en se décélérant près du noyau atomique [53]. Un faisceau d'électrons monochromatiques génère un spectre continu de rayons X, appelé « bremsstrahlung » ou rayonnement de freinage, avec une énergie maximale équivalente à celle du faisceau[17]. Lorsque les électrons ont suffisamment d'énergie, ils peuvent expulser des électrons des couches internes d'un atome, libérant des photons de rayons X dont l'énergie est liée aux niveaux énergétiques des

électrons[54] . Ce spectre d'énergie émise est souvent appelé "continuum" en raison de sa caractéristique d'émission d'une bande continue d'énergies[69].

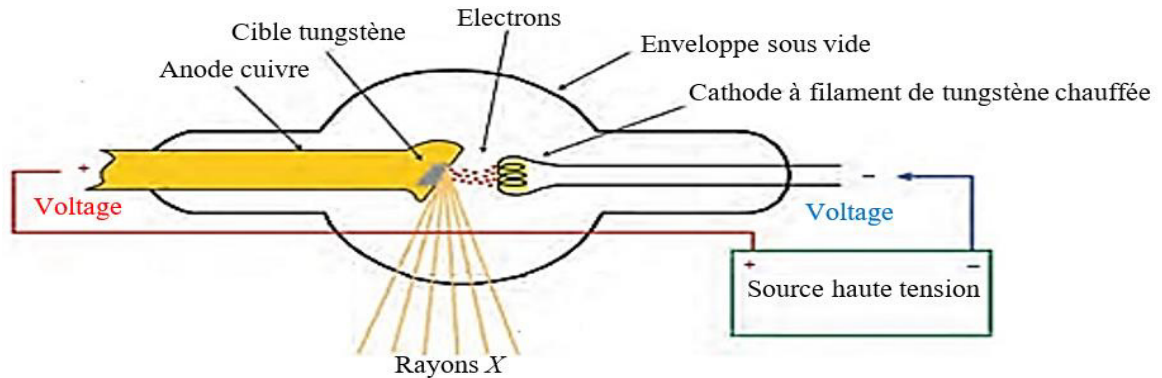


Fig. I.18. Les exigences minimales pour la production de rayons X comprennent une source et une cible d'électrons, une enveloppe sous vide et la connexion des électrodes à une source haute tension [70].

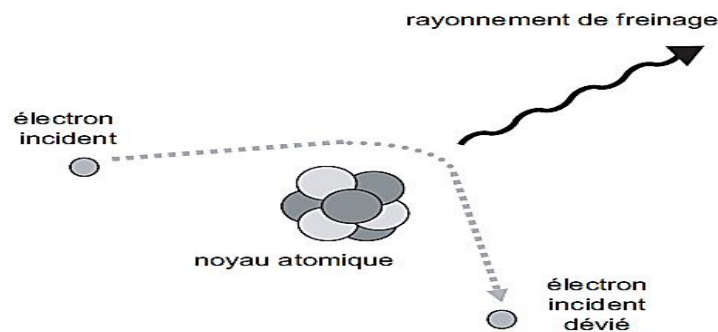


Fig. I.19. Phénomène de freinage [54] .

I.7.3. Le spectre des rayons X

Le spectre d'émission des rayons X est le résultat de la superposition de deux composantes distinctes : un spectre continu et un spectre discret de raies.

I.7.3.1. Le spectre continu

Le rayonnement de freinage est généré lorsque des électrons incidents sont déviés par un noyau atomique, subissant une accélération centripète qui conduit à l'émission de photons X. L'énergie des photons émis provient de l'énergie cinétique des électrons (voir la **Fig. I.20.a**), et cette émission peut atteindre une limite supérieure déterminée par la tension d'accélération avec $E = h\nu$ et $E_{cin} = e\Delta U$. Cette limite n'est pas influencée par le matériau de la cible. Le spectre des photons émis est continu, avec des énergies allant de zéro à la limite fixée par l'énergie cinétique des électrons incidents, comme illustré par la distribution du spectre, Le spectre est continu et présente une distribution telle que montrée dans la **Fig. I.20.b**.

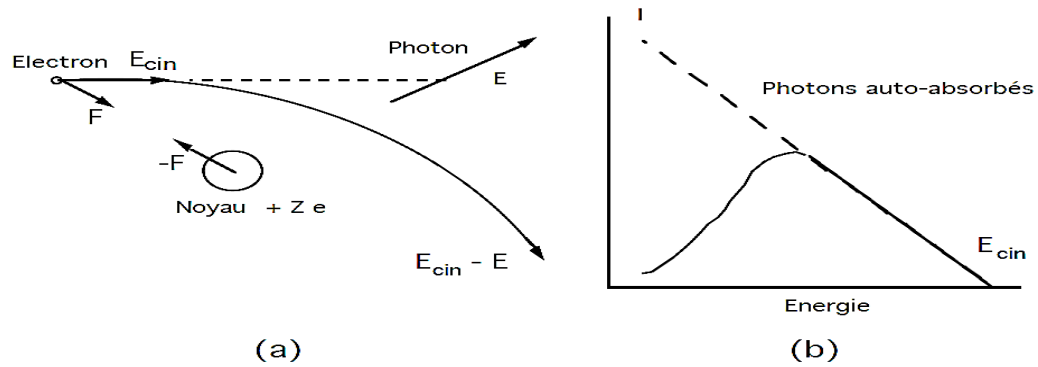


Fig. I.20. (a) rayonnement de freinage ; (b) spectre continu d'un tube à rayons X [70].

I.7.3.2. Le spectre discret « spectre caractéristique »

Le spectre caractéristique résulte des transitions électroniques internes des atomes, produisant des rayons X à des énergies spécifiques ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, etc.), propres à chaque élément. Par exemple, dans un tube à rayons X avec une cible en tungstène et une anode en cuivre à 90 kV [70], on observe des pics caractéristiques qui permettent d'identifier les éléments présents dans un échantillon.

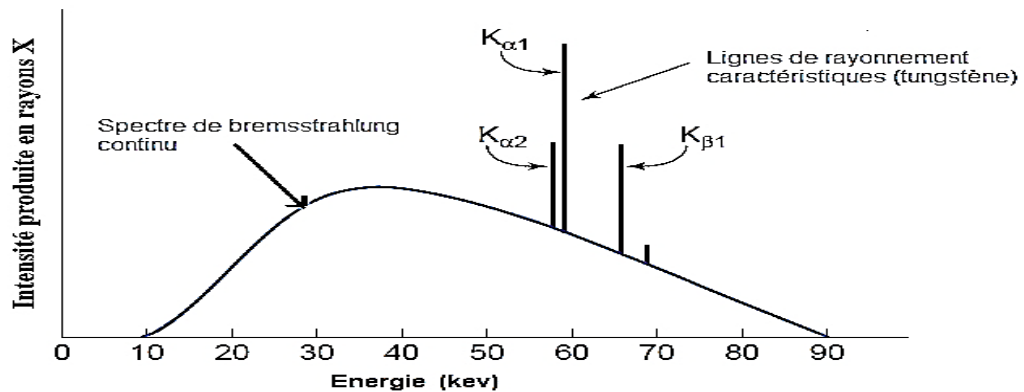


Fig. I.21. Spectres de rayons X caractéristiques [70].

I.8. Paramètres fondamentaux

I.8.1. Sections efficaces d'interaction

Les photons interagissent avec diverses cibles telles que les électrons atomiques, les noyaux, les atomes ou les molécules. La probabilité d'une interaction avec une cible est généralement exprimée en termes de section efficace σ . Cette section efficace peut être interprétée comme la surface transversale que présente la cible dans un plan perpendiculaire à la direction du photon incident, et elle peut être utilisée pour estimer la probabilité d'interaction comme suit :

Considérons un faisceau de photons incidents de manière aléatoire sur un absorbeur contenant une densité de cibles n par unité de surface, mesurée dans un plan perpendiculaire à la direction des photons. Si l'on suppose que le photon interagit dès qu'il traverse la surface transversale de la cible, alors la probabilité P d'interaction est donnée par la fraction de la surface unitaire occupée par la surface de la cible. Numériquement, cette probabilité est égale à σ .

Les interactions des photons peuvent être caractérisées comme des processus d'absorption ou de diffusion. Lors d'un processus d'absorption complet, le photon incident perd toute son énergie, qui est transférée à la cible. Des particules secondaires sont émises pendant ou après l'interaction. Lors d'un processus de diffusion complet, un photon incident interagit avec une cible et modifie sa direction, son énergie et son impulsion en conséquence. Cependant, le photon n'est pas absorbé, et les modifications d'énergie et d'impulsion sont régies par les lois de la cinématique relativiste.

Les principaux processus d'absorption sont l'absorption photoélectrique (*phe*), la production de paires (*pair*) et la production de triplets (*trip*). Les principaux processus de diffusion sont la diffusion cohérente (*coh*) et incohérente (*incoh*). L'effet photo-nucléaire (*phn*) est un processus d'absorption généralement négligé, mais il doit être pris en compte dans certains cas. La section efficace totale d'interaction, indépendamment du processus qui se produit, est la somme des sections efficaces des processus individuels [71]:

$$\sigma_{total} = \sigma_{phe} + \sigma_{pair} + \sigma_{trip} + \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} + \sigma_{phn} \quad (1.8)$$

Comme mentionné précédemment, la cible peut être un électron atomique, un noyau, un atome ou une molécule. Il est important de bien distinguer ces cibles. Dans ce qui suit, le type de cible pour l'interaction est indiqué, si nécessaire, par l'ajout d'un indice à σ . Par conséquent, σ_e et σ_a désignent respectivement la section efficace par électron et par atome. La relation entre elle est donnée par $\sigma_a = Z\sigma_e$ où Z est le numéro atomique de l'atome.

L'unité de la section efficace est le mètre carré (m^2). Bien qu'elle ne fasse pas partie du Système International d'Unités (SI), le barn est encore fréquemment utilisé : $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$

• Sections Efficaces Différentielles de Diffusion :

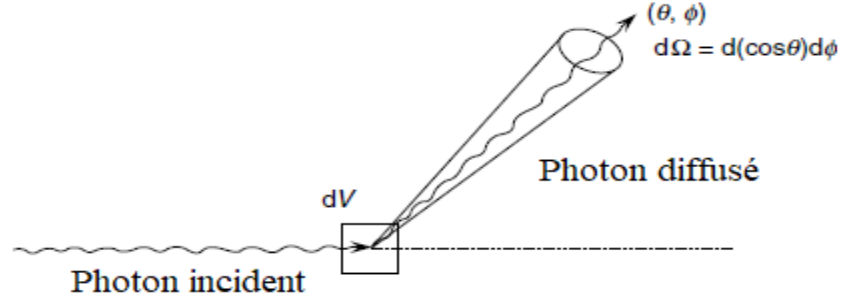


Fig. I.22. Angles de diffusion et angle solide, un photon incident sur un petit élément de volume dV , avec une cible par unité de surface normale à sa direction de mouvement, a

une probabilité $(\frac{d\sigma}{d\Omega})d\Omega$ de se diffuser dans l'élément d'angle solide $d\Omega$ (angles

sphériques polaires θ et ϕ) [52].

Lors d'un processus de diffusion, la distribution des photons diffusés peut ne pas être isotrope, mais plutôt anisotrope, en relation avec la direction du photon incident et sa polarisation. Pour quantifier de tels effets, la section efficace est considérée comme une fonction de l'angle solide Ω dans la direction du photon diffusé. On introduit alors le concept de la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. La section efficace différentielle est définie de manière analogue à la section efficace totale, avec $(\frac{d\sigma}{d\Omega})d\Omega$ reliée à la probabilité que le photon soit diffusé dans l'angle solide $d\Omega$ (**Fig. I.23**). Il en résulte que [52] :

$$\sigma = \int_{4\pi} (\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega}) d\Omega \quad (1.9)$$

Où θ est l'angle de diffusion (polaire) et ϕ est un angle azimutal. Dans de nombreuses situations, la diffusion n'aura, en moyenne, aucune dépendance azimutale. L'équation peut alors être écrite :

$$\sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta d\phi \quad (1.10)$$

Dans ce cas, la section efficace différentielle ne dépend que de l'angle polaire θ , et l'équation devient :

$$\sigma = \int_0^\pi \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} 2\pi \sin\theta d\theta \quad (1.11)$$

Pour une diffusion isotrope ;

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \quad (1.12)$$

L'équation peut également être écrite comme suit :

$$\sigma = \int_0^\pi \frac{d\sigma(\theta)}{d\theta} d\theta \quad (1.13)$$

Où :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\theta} = 2\pi \sin \theta \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \quad (1.14)$$

La quantité $\frac{d\sigma}{d\theta}$ est également appelée section efficace différentielle. En effet, ce concept peut être encore généralisé. Par exemple, les sections efficaces différentielles par rapport à l'énergie du photon diffusé, $\frac{d\sigma}{d(h\nu')}$ peuvent également être utiles.

Cela signifie que la section efficace peut être exprimée non seulement en fonction de l'angle solide, mais aussi en fonction d'autres variables comme l'énergie des photons diffusés, offrant ainsi une description plus détaillée et précise des processus d'interaction des photons.

I.8.1.1. Absorption Photoélectrique

La section efficace pour l'absorption photoélectrique dépend fortement du numéro atomique. Au-dessus du bord d'absorption K , elle est approximativement donnée par [72] :

$${}_a\sigma_{phe} \cong k \frac{Z^4}{(h\nu)^3} \quad (1.15)$$

Cela signifie que la section efficace augmente avec la quatrième puissance du numéro atomique et est inversement proportionnelle à la troisième puissance de l'énergie du photon.

Cette dépendance explique pourquoi le processus est particulièrement significatif à faibles énergies des photons, surtout pour des numéros atomiques élevés.

La distribution angulaire des photoélectrons est centrée autour de l'angle $\pi/2$ par rapport à la direction avant à faibles énergies des photons, mais devient de plus en plus orientée vers l'avant à mesure que l'énergie des photons augmente.

Après l'absorption photoélectrique, une vacance est laissée dans la couche atomique. Cette vacance est ensuite remplie par un électron d'une couche externe. L'énergie libérée équivaut à la différence entre les énergies de liaison des électrons dans les deux couches. Cette énergie libérée est émise soit sous forme de rayon X caractéristique, soit sous forme

d'électron Auger. Les rayons X caractéristiques ont une énergie fixe déterminée par le numéro atomique de l'atome et les couches impliquées, et sont émis de manière isotrope. À des énergies juste au-dessus du bord d'absorption, ils peuvent porter une fraction importante de l'énergie du photon incident, mais ont une section efficace photoélectrique inférieure à celle du photon primaire car leur énergie est inférieure à celle du bord d'absorption. Cette relation est formulée comme suit, conformément à l'étude de (*Compton et Allison en 1935*) [73]:

$$\sigma_{phe} = \begin{cases} \frac{30.3Z^{3.94}}{E^3} & \text{pour } E \succ E_K \\ \frac{0.97Z^{4.30}}{E^3} & \text{pour } E_{L1} \prec E \prec E_K \\ \frac{0.78Z^{3.94}}{E^3} & \text{pour } E_{M1} \prec E \prec E_{L3} \end{cases} \quad (1.16)$$

Les électrons émis après le réarrangement électronique sont appelés électrons Auger. Leur énergie cinétique est égale à l'énergie libérée lors de la transition moins leur énergie de liaison.

• **Rendement de fluorescence ω :**

La probabilité d'observer une transition radiative est déterminée par le rendement de fluorescence ω , tandis que la probabilité d'émission d'un électron Auger est $1 - \omega$, Cela peut être exprimé par la relation [74]:

$$\omega = \frac{N_x}{N_x + N_A} \quad (1.17)$$

Où N_x étant le nombre de transitions radiatives et N_A le nombre de transitions Auger.

Si N est le nombre de lacunes électroniques au départ, on a :

$$N = N_x + N_A \quad (1.18)$$

Une conséquence importante de l'effet Auger est que le nombre réel de photons X produits par un atome est inférieur à ce qui est attendu, car une vacance dans une couche donnée peut être comblée par une transition non radiative. La probabilité qu'une vacance dans une couche ou une sous-couche atomique soit comblée par une transition radiative est appelée le rendement de fluorescence. L'application de cette définition à la couche K d'un atome est simple, et le rendement de fluorescence de la couche K est donné par [75]:

$$\omega_K = \frac{I_K}{n_K} \quad (1.19)$$

Où I_K est le nombre total de photons X caractéristiques de la couche K émis par un échantillon et n_K est le nombre de vacuums primaires de la couche K .

La définition du rendement de fluorescence pour les couches atomiques supérieures est plus compliquée, pour les deux raisons suivantes :

1. Les couches au-dessus de la couche K se composent de plus d'une sous-couche ; le rendement de fluorescence moyen dépend de la manière dont les couches sont ionisées.
2. Les transitions de *Coster-Kronig* se produisent, ce sont des transitions non radiatives entre les sous-couches d'une couche atomique ayant le même nombre quantique principal [52].

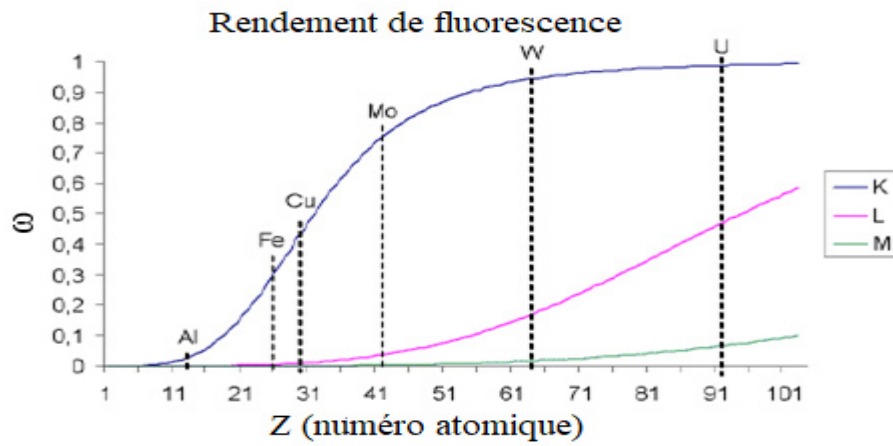


Fig. I.23. Rendement de fluorescence ω en fonction du numéro atomique Z pour trois séries de raies [74].

I.8.1.2. Diffusion incohérente (Diffusion Compton) par des électrons libres

La section efficace de la diffusion *Compton* doit son nom à *Klein et Nishina* qui ont été les premiers à en déduire une expression pour sa valeur. La section efficace différentielle de *Klein-Nishina* par électron est donnée par [72] :

$$\frac{d_e \sigma_{KN}(\theta)}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} \left(\frac{h\nu'}{h\nu} \right)^2 \left[\frac{h\nu'}{h\nu} + \frac{h\nu}{h\nu'} - \sin^2 \theta \right] \quad (1.20)$$

La section efficace mentionnée est connue sous le nom de section efficace différentielle de *Thomson* classique. Dans cette équation, r_e est le rayon classique de l'électron, donné par :

$$r_e = \frac{e^2}{m_0 c^2} \approx 2.8179 \times 10^{-15} \text{ m}.$$

Avec l'énergie $h\nu'$ du photon diffusé est donnée par l'équation de Compton :

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)}$$

Où
$$\alpha = \frac{h\nu}{m_0 c^2}$$

La section efficace totale de *Klein-Nishina* par électron peut être obtenue en intégrant l'équation différentielle de *Thomson* classique et en substituant $h\nu$ dans l'équation correspondante. Le résultat est :

$${}_e\sigma_{KN} = 2\pi r_e^2 \left(\frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{\ln(1+2\alpha)}{\alpha} \right] + \frac{\ln(1+2\alpha)}{2\alpha} - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right) \quad (1.21)$$

La section efficace totale par atome est :

$${}_a\sigma_{KN} = Z {}_e\sigma_{KN} \quad (1.22)$$

À faibles énergies, cela $h\nu \rightarrow 0$ se simplifie en :

$$\frac{d {}_e\sigma_{Th}(\theta)}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (1.23)$$

De même, la section efficace totale de diffusion *Thomson* est :

$${}_e\sigma_{Th} = \int_0^\pi \frac{r_e^2}{2} (1 + \cos^2 \theta) 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{8}{3} \pi r_e^2 = 0.665 \text{ barns} \quad (1.24)$$

L'énergie transférée à l'électron Compton sera ensuite déposée près du point d'interaction (dans la portée de l'électron), tandis que le photon secondaire peut voyager beaucoup plus loin. Il est intéressant de diviser la section efficace totale en deux composants : l'absorption σ_a , et la diffusion σ_s :

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_s \quad (1.25)$$

Où

$$\sigma_a = \frac{\langle T \rangle}{h\nu} \sigma \quad \text{et} \quad \sigma_s = \frac{\langle h\nu' \rangle}{h\nu} \sigma$$

Ici, $\langle T \rangle$ et $\langle h\nu' \rangle$ sont les valeurs attendues des énergies de l'électron *Compton* et du photon diffusé, respectivement. Nous obtenons donc :

$${}_e\sigma_s = \pi r_e^2 \left[\frac{\ln(1+2\alpha)}{\alpha^3} + \frac{2(2\alpha^3 - 3\alpha - 1)}{\alpha^2(1+2\alpha)^2} + \frac{8\alpha^2}{3(1+2\alpha)^3} \right] \quad (1.26)$$

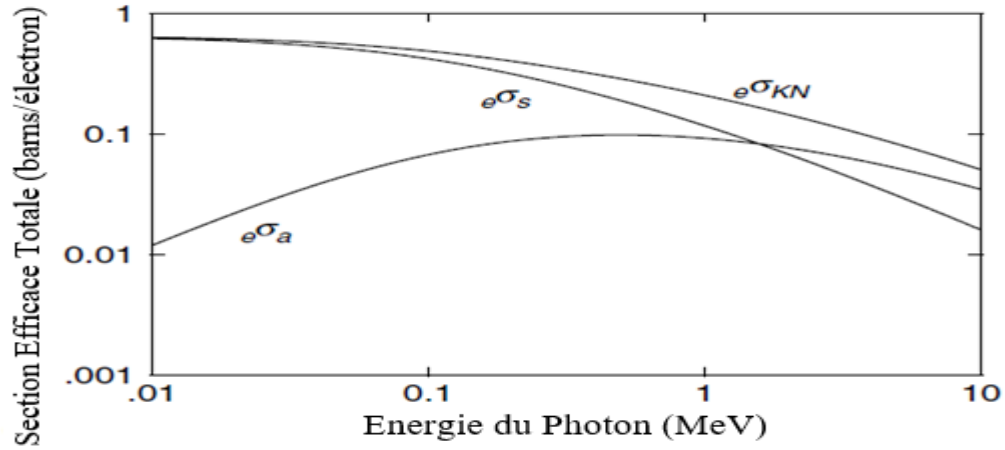


Fig. I.24. La variation de la section efficace totale, de la section efficace de *Klein-Nishina* (*KN*), et des sections efficaces partielles pour l'énergie diffusée σ_s et l'absorption d'énergie σ_a en fonction de l'énergie du photon incident [72].

I.8.1.3. Diffusion des électrons liés

La diffusion incohérente par des électrons liés est influencée par l'effet de la liaison des électrons. Cette influence est généralement quantifiée par la fonction de diffusion incohérente $S(x, Z)$. La section efficace différentielle de diffusion incohérente par atome est alors donnée par [72] :

$$\frac{d_a \sigma_{incoh}(\theta)}{d\Omega} = \frac{d_e \sigma_{KN}(\theta)}{d\Omega} S(x, Z) \quad (1.27)$$

Où :

- $\frac{d_a \sigma_{incoh}(\theta)}{d\Omega}$ est la section efficace différentielle de diffusion incohérente,
- $\frac{d_e \sigma_{KN}(\theta)}{d\Omega}$ est la section efficace différentielle de diffusion selon le modèle de *Klein-Nishina* pour les électrons libres,
- $S(x, Z)$ est la fonction de diffusion incohérente.

La fonction de diffusion incohérente $S(x, Z)$ est généralement fonction du transfert de moment x et du numéro atomique Z . Elle est définie par :

$$x = \frac{\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (1.28)$$

où :

- θ est l'angle de diffusion,
- λ est la longueur d'onde du photon incident.

La fonction $S(x, Z)$ est liée à la probabilité que l'électron soit éjecté de la coquille atomique en raison du transfert de moment x au noyau. Elle prend sa valeur minimale lorsque $\theta = 0$, où $S(x, Z)$. Cette fonction augmente de manière monotone avec l'augmentation de x (c'est-à-dire avec l'augmentation de l'énergie du photon ou de l'angle de diffusion) et approche Z , le nombre d'électrons dans l'atome, lorsque $x \rightarrow \infty$. Ainsi, à des énergies très élevées, la section efficace de diffusion incohérente se réduit à la section efficace pour les électrons libres.

À haute énergie des photons, la section efficace de diffusion incohérente se rapproche de la section efficace de diffusion Compton pour tous les angles de diffusion, ce qui reflète la prédominance de la diffusion incohérente par rapport à la diffusion liée à l'énergie des photons plus élevés.

I.8.1.4. Diffusion cohérente (Rayleigh)

En diffusion cohérente, le photon est diffusé collectivement par les électrons atomiques. En essence, aucun transfert d'énergie n'a lieu puisque le photon transfère un moment x à l'atome tout en étant diffusé à travers l'angle θ . La diffusion des différents électrons est en phase, et la déviation angulaire résultante est déterminée par un motif d'interférence propre au numéro atomique de l'atome.

La section efficace différentielle pour la diffusion cohérente est donnée par : [72]

$$\frac{d_e \sigma_{coh}(\theta)}{d\Omega} = \frac{d_e \sigma_{Th}(\theta)}{d\Omega} F^2(x, Z) \quad (1.29)$$

Où :

- $\frac{d_e \sigma_{coh}(\theta)}{d\Omega}$ est la section efficace différentielle de diffusion cohérente
- $\frac{d_e \sigma_{Th}(\theta)}{d\Omega}$ est la section efficace différentielle de diffusion *Thomson*
- $F(x, Z)$ est le facteur de forme atomique, qui dépend du transfert de moment x et du numéro atomique Z .

Le facteur de forme atomique, comme la fonction de diffusion incohérente, est une fonction universelle de x . Il atteint sa valeur maximale dans la direction avant $\theta = 0$ où $F(0, Z) = Z$. Il diminue à mesure que x augmente ; avec un transfert de moment croissant, il devient de plus en plus difficile pour tous les électrons de diffuser en phase sans absorber d'énergie. Cependant, pour un transfert de moment donné, le facteur de forme normalisé F/Z augmente avec le numéro atomique.

Comme noté précédemment, le facteur de forme F augmente avec la diminution de x . En correspondance avec cette augmentation, la fonction de diffusion incohérente S diminue et compense en partie l'augmentation de F .

À faibles énergies des photons, x est proche de zéro pour tous les angles de diffusion, et la section efficace totale pour la diffusion cohérente est alors donnée par :

$${}_e\sigma_{coh} \cong {}_e\sigma_{Th} Z^2 \quad (1.30)$$

est la section efficace de diffusion Thomson.

À des énergies plus élevées, x devient plus grand, et le facteur de forme F est faible pour une grande partie de la gamme d'énergie.

La section efficace diminue alors avec l'augmentation de l'énergie, approximativement comme : $\sigma_{coh} \propto (h\nu)^{-2}$ (1.31)

I.8.1.5. Production de paires et de triplet

La section efficace pour la production de paires dans le champ nucléaire est nulle en dessous du seuil d'énergie. Elle augmente ensuite rapidement avec l'énergie croissante et, bien au-dessus du seuil, varie approximativement comme le carré de la charge nucléaire Z :

$$\sigma_{pair} \propto Z^2$$

En revanche, la section efficace pour la production de triplets, à des énergies au-dessus du seuil, varie approximativement comme :

$$\sigma_{trip} \propto Z \quad (1.32)$$

La production de triplets est aussi importante que la production de paires dans l'hydrogène, mais elle devient de moins en moins significative par rapport à la production de paires à mesure que le numéro atomique augmente. Dans les milieux à numéro atomique élevé, la dépendance de ces processus par rapport à Z devient plus faible en raison de l'écran des champs électriques des entités cibles par les électrons atomiques environnants.

I.8.1.6. Effet Photo-Nucléaire

La section efficace présente un seuil énergétique et se caractérise par un pic de résonance géante. Ce pic se situe entre 5 et 40 MeV, selon l'élément, et peut contribuer entre 2 % (pour les éléments à fort Z) et 6 % (pour les éléments à faible Z) à la section efficace totale.

I.8.1.7. Section Efficace Totale et Partielle

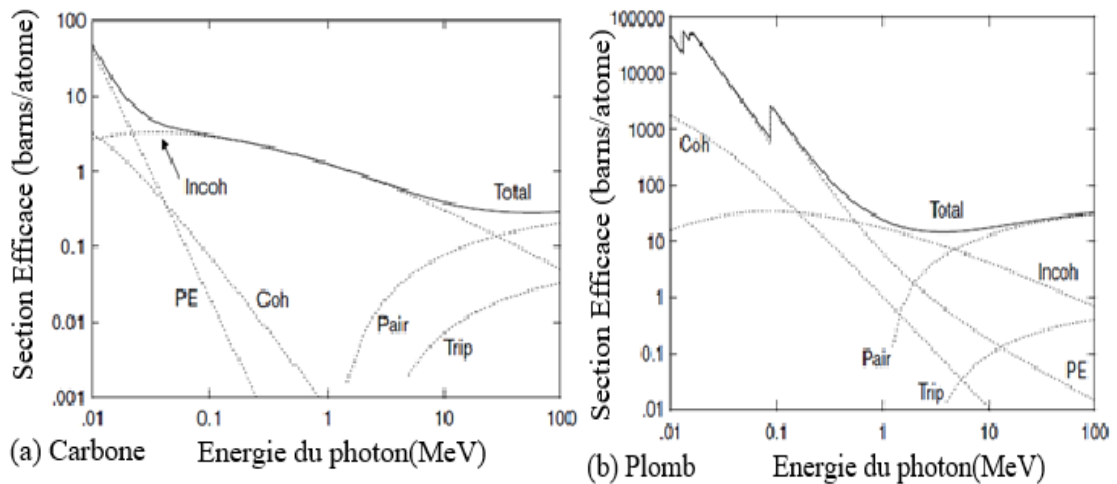


Fig. I.25. Sections efficaces totales et partielles pour le carbone (a) et le plomb (b) pour des énergies de photons de 10 keV à 100 MeV [76] .

La section efficace totale et ses composantes pour le carbone ($Z=6$) et le plomb ($Z=82$) sont illustrées dans la **Fig. I.25**. À faibles énergies de photons, l'absorption photoélectrique est le processus prédominant pour les deux éléments. En augmentant l'énergie des photons, la diffusion incohérente devient dominante, bien que sa quantité absolue diminue avec l'énergie. Dans le carbone, la diffusion incohérente reste importante de 100 keV à 20 MeV , tandis que dans le plomb, elle est prédominante de 800 keV à 5 MeV , au-delà de quoi la production de paires devient significative. La production de paires approche une valeur constante à 100 MeV . La production de triplets est plus significative dans les éléments à faible numéro atomique. L'effet photo-nucléaire contribue de manière notable à la section efficace totale dans une plage étroite autour du pic de résonance géante, avec un seuil supérieur à 10 MeV pour le carbone et plus bas pour le plomb. La diffusion cohérente n'est jamais l'interaction dominante, étant moins importante que l'absorption photoélectrique à faibles énergies.

I.8.2. Comportement macroscopique

• Atténuation du faisceau et coefficients d'atténuation

Les photons incidents sur un absorbeur interagissent soit avec celui-ci (en produisant des électrons secondaires et/ou des photons diffusés), soit en le traversant sans interagir. Le nombre de photons transmis sans perturbation à travers un absorbeur d'épaisseur t d'un élément donné et de densité donnée peut, pour des photons mono-énergétiques, être dérivé de la manière suivante (voir **Fig. I.26**). Le nombre de photons primaires, $d\Phi$, interagissant

dans une fine couche dx à une profondeur x est proportionnel à l'épaisseur de la couche et au nombre de photons incidents sur la couche, de sorte que :

$$d\Phi = -\mu dx \Phi(x). \quad (1.33)$$

Le coefficient d'atténuation linéaire μ est une propriété du matériau et dépend de l'énergie des photons. Le signe négatif indique que les photons sont retirés du faisceau. L'intégration de l'équation de $x = 0$ à $x = t$ donne le nombre $\Phi(t)$ de photons primaires qui sont transmis à travers l'absorbeur. Ce nombre décroît de manière exponentielle avec l'augmentation de l'épaisseur t selon :

$$\Phi(t) = \Phi_0 e^{-\mu t} \quad (1.34)$$

Avec $\Phi_0 = \Phi(0)$ le nombre de photons incidents. Le coefficient d'atténuation linéaire est la probabilité d'interaction par unité de longueur et est lié à la section efficace atomique totale σ_{total} par la relation :

$$\mu = N \sigma_{total} \quad (1.35)$$

Où N est le nombre d'entités cibles par unité de volume. Il est donné par : $N = \frac{N_A}{A} \rho$

Où N_A est le nombre d'Avogadro ($N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ atomes / mol}$), A est la masse atomique relative de l'élément cible (normalisée à la masse d'un atome du nucléide ^{12}C , et ρ est sa densité.

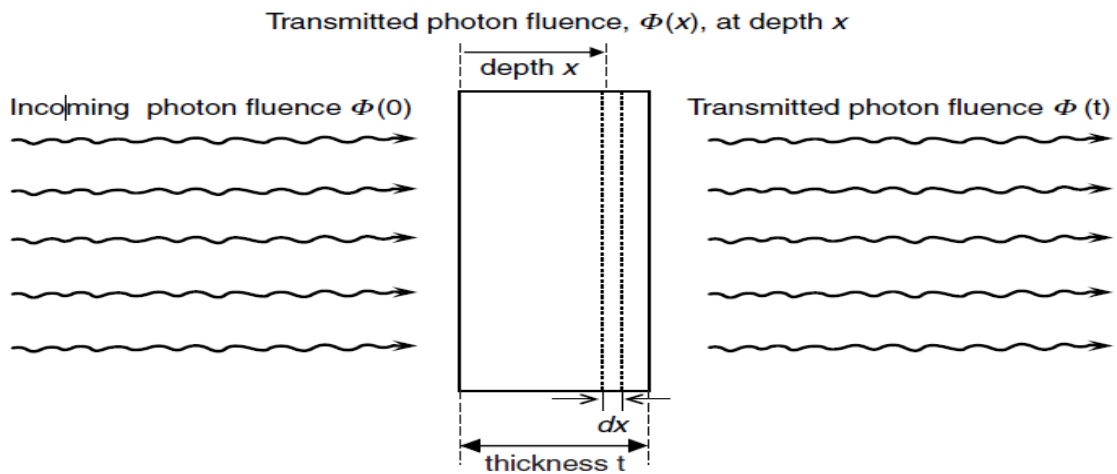


Fig. I.26. Calcul du passage des photons à travers une plaque de matière. La fluence des photons primaires incidents $\Phi(0)$ est réduite à une fluence $\Phi(x)$ des photons primaires à la profondeur x dans la plaque[77].

Le coefficient d'atténuation massique, μ/ρ est indépendant de la densité réelle de l'absorbeur, ce qui rend cette quantité intéressante pour une utilisation dans les compilations.

La puissance de pénétration d'un faisceau de photons est couramment exprimée par le biais du libre parcours moyen. Celui-ci est défini comme la distance moyenne, $\bar{x}$ parcourue par le photon avant qu'il n'interagisse. Pour des photons mono-énergétiques, il est donné par :

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x e^{-\mu x} dx = \frac{1}{\mu} \quad (1.36)$$

• **Facteur d'accroissement H_j**

Processus d'Irradiation : Lorsqu'un échantillon est irradié par des rayons X, les éléments lourds absorbent l'énergie et émettent des rayons X caractéristiques (fluorescence primaire).

Interaction avec Éléments Plus Légers : Les rayons X caractéristiques des éléments lourds peuvent ioniser des éléments plus légers si leur énergie dépasse l'énergie de liaison des électrons internes. Cela entraîne une émission secondaire de fluorescence X.

Effet d'Accroissement : Cet effet produit une intensité de fluorescence supérieure à celle attendue, compensant la perte d'intensité par absorption.

Conditions Nécessaires [28] :

- Énergie des Raies : E caractéristique $> E$ seuil
- Facteurs : Concentration, épaisseur, coefficients d'absorption, géométrie de mesure.
- Modélisation avec H_j : Le facteur d'accroissement permet de modéliser l'excitation secondaire des éléments légers par les raies caractéristiques des éléments lourds [78], phénomène essentiel à corriger pour une analyse XRF quantitative précise [65]. Cette approche a été initialement proposée par Criss et Birks [79], qui ont développé une méthode de correction des effets de matrice incluant l'absorption et l'excitation secondaire.

$$I_j = I_{j0} \cdot (1 + H_j) \quad (1.37)$$

où :

- I_{j0} : Intensité attendue sans effet secondaire.
- H_j : Gain relatif d'intensité dû à l'excitation secondaire.

Exemple : Dans un alliage de Cu (élément lourd) et Mg (élément léger) :

- K_{α} de Cu (8 keV) excite Mg (seuil 1.3 keV).
- L'intensité accrue du Mg, sans correction par H_j , conduirait à une surestimation de sa concentration.

I.9. Étude spectroscopique

I.9.1. Les principes de mesure spectroscopique

- **Excitation et Émission :**

- L'échantillon est souvent exposé à une source d'énergie, telle que la lumière ou les rayons X.
- L'excitation des atomes ou molécules provoque une transition vers des niveaux d'énergie supérieurs.
- Lorsque ces particules retournent à leur état fondamental, elles émettent de l'énergie sous forme de lumière ou de rayonnement électromagnétique.

- **Dispersif :**

- Les composants dispersifs, tels que les prismes ou les réseaux de diffraction, séparent la lumière en ses différentes longueurs d'onde.
- La dispersion permet d'analyser la composition chimique ou la structure moléculaire en fonction des longueurs d'onde spécifiques émises ou absorbées.

- **Détection :**

- Les détecteurs, tels que les photodiodes ou les caméras, enregistrent l'intensité de la lumière à différentes longueurs d'onde.
- La quantité de lumière détectée est utilisée pour générer un spectre, représentation graphique de l'intensité en fonction de la longueur d'onde.

- **Étalonnage et Calibration :**

- L'étalonnage est essentiel pour établir une relation quantitative entre l'intensité mesurée et la concentration ou la quantité de la substance analysée.
- La calibration permet d'assurer la précision et la fiabilité des résultats obtenus.
- Cette méthode de calibration nécessite des échantillons d'éléments purs et une seule référence, dont la composition et les concentrations d'éléments se situent dans la même plage que celles des échantillons analysés.

- **Types de Spectroscopie :**

- La spectroscopie peut être réalisée dans diverses gammes du spectre électromagnétique, telles que l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes, ou les rayons X.
- Différentes techniques spectroscopiques, comme l'absorption, l'émission, la réflexion, la diffusion, permettent d'explorer différentes propriétés de la matière.

- **Applications Spécifiques :**

- La mesure spectroscopique est largement utilisée dans des domaines variés tels que l'analyse chimique, la caractérisation des matériaux, la biologie moléculaire, l'astronomie, et la surveillance de l'environnement.

I.9.2. Les concepts spectrométrie

La spectrométrie, en tant que technique, évalue l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique. Elle trouve son application dans divers domaines scientifiques pour l'analyse de la composition des substances. Parmi les types de spectrométrie on cite :

- **Spectrométrie de masse :** Cette technique permet de mesurer la masse des ions formés à partir d'échantillons ionisés, jouant un rôle majeur en chimie analytique pour l'identification des composés et la détermination de leur masse moléculaire.
- **Spectrométrie infrarouge (*IR*) :** En évaluant l'absorption des vibrations moléculaires dans la région infrarouge du spectre électromagnétique, l'utilisation de cette méthode donne l'identification des groupes fonctionnels présents dans les molécules.
- **Spectrométrie ultraviolette-visible (*UV-Visible*) :** Mesurant l'absorption de la lumière dans la région ultraviolette et visible du spectre électromagnétique, cette technique est employée pour déterminer la concentration des espèces chimiques dans un échantillon.
- **Résonance magnétique nucléaire (*RMN*) :** La *RMN* mesure l'interaction entre les noyaux atomiques et un champ magnétique, c'est une méthode essentielle pour déterminer la structure moléculaire des composés organiques.
- **Spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (*RPE* ou *EPR* en anglais) :** Cette méthode permet de mesurer l'absorption de micro-ondes par des échantillons contenant des espèces paramagnétiques, souvent employée pour étudier les propriétés magnétiques des matériaux.
- **Spectrométrie de résonance magnétique électronique (*RME*) :** Mesurant l'interaction entre des électrons non appariés et un champ magnétique, elle permet l'étude de la structure électronique des échantillons.
- **Spectrométrie de réflectance :** Cette technique mesure la lumière réfléchiée par un échantillon, trouvant fréquemment son utilité dans la télédétection pour l'analyse des sols, des végétaux, etc.

- Spectrométrie de fluorescence : En mesurant l'émission de lumière par un échantillon après son excitation par une source lumineuse, cette technique est fréquemment utilisée dans les domaines de la biologie et de la biochimie et archéologique.

Ces diverses techniques spectrométriques représentent des outils puissants tant pour l'analyse qualitative que celle quantitative des substances dans différents domaines scientifiques et industriels.

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode relativement simple et rapide [80]. Pour effectuer des analyses qualitatives. Néanmoins, l'obtention de données quantitatives nécessite une approche plus méticuleuse afin de corriger divers phénomènes physiques qui peuvent perturber les résultats [81]. Il est important de noter que cette technique d'analyse est généralement considérée comme une méthode de caractérisation en surface, ce qui signifie qu'elle se limite à l'analyse d'une fine couche à la surface des échantillons. La profondeur de pénétration caractérisée dépendra du matériau sous investigation [30] .

Cette analyse peut être effectuée en utilisant un tube à rayons X ou un faisceau d'électrons pour induire la fluorescence des atomes, que ce soit dans les couches plus profondes ou en surface, respectivement. Les deux méthodes d'investigation offrent la possibilité d'obtenir des informations sur le volume et la composition de surface. De plus, elles permettent de mettre en évidence la composition de la matrice au niveau de la patine de surface, ainsi que la présence éventuelle de contaminants [82] .

L'analyse par fluorescence X (XRF) est une technique largement employée pour l'analyse d'échantillons en raison de son caractère non destructif. Aujourd'hui, la Méthode des standards externes est fréquemment utilisée dans cette technique, particulièrement adaptée aux échantillons d'alliage tels que les pièces de monnaie anciennes a été utilisée en tenant compte du facteur d'absorption tiré à partir de la composition de la matrice[57].

I.9.3. Analyse par la fluorescence qualitative et quantitative

I.9.3.1. Analyse qualitative

L'analyse qualitative par fluorescence des rayons X permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon en mesurant l'énergie du rayonnement émis, conformément à la loi de Moseley. Les spectres de rayons X , simples et bien connus, facilitent l'identification des raies d'émission grâce à un balayage en longueur d'onde ou en énergie [57] . Les ambiguïtés, comme le recouvrement de pics, peuvent être résolues en recherchant plusieurs raies caractéristiques d'un même élément. Cette méthode est généralement fiable, même si la détection des traces peut être plus délicate [67].

I.9.3.2. Analyse quantitative

L'analyse quantitative par fluorescence des rayons X nécessite une préparation minutieuse des échantillons pour garantir la précision des résultats. L'intensité du rayonnement de fluorescence X est en première approximation proportionnelle à la concentration d'un élément, mais les effets de matrice (absorption, amplification par excitation secondaire, etc.) peuvent compliquer l'analyse [67]. Pour corriger ces effets, des formules mathématiques sont utilisées, ainsi que des méthodes empiriques et théoriques [83].

Une méthode efficace pour minimiser les effets de matrice consiste à préparer des échantillons minces, où les effets de matrice sont négligeables, permettant une relation linéaire entre l'intensité et la concentration. Dans la pratique, des méthodes telles que l'émission-transmission et les paramètres fondamentaux sont utilisées pour corriger ces effets et améliorer la précision des mesures [80, 81].

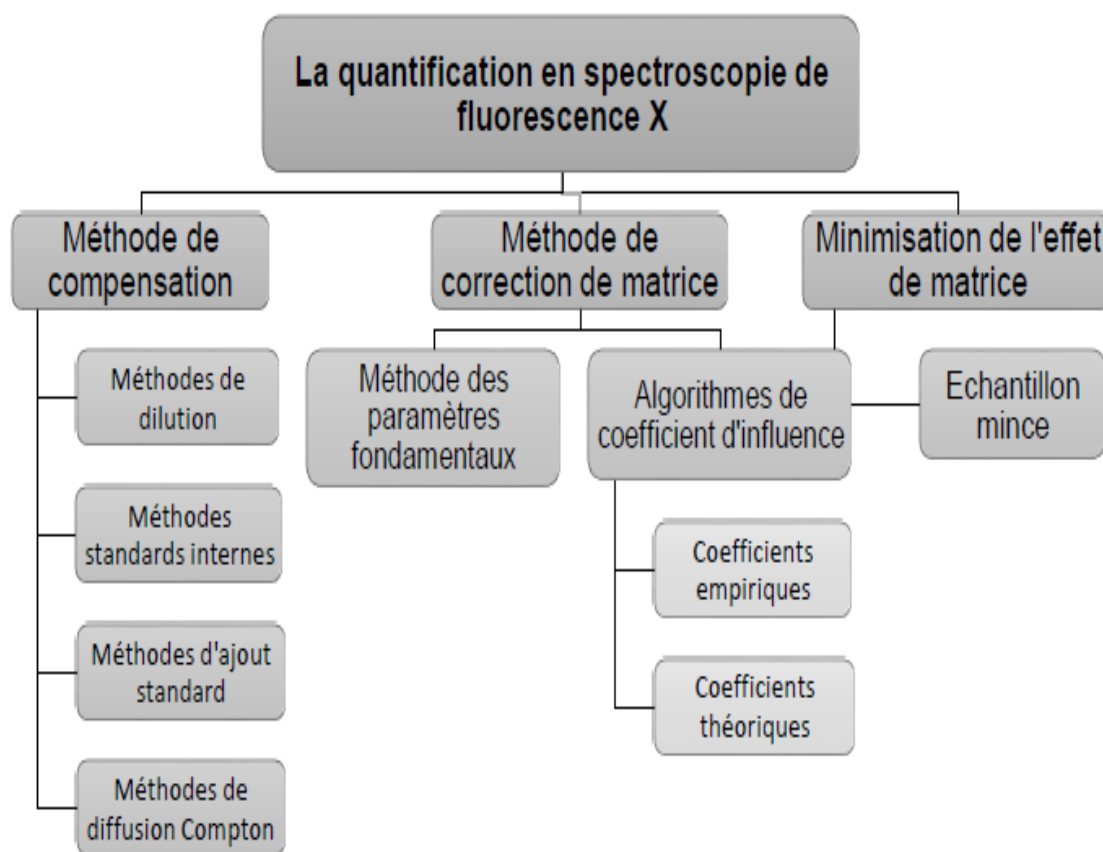


Fig. I.27.a. Division générale des méthodes appliquées à l'analyse quantitative par fluorescence X [86].

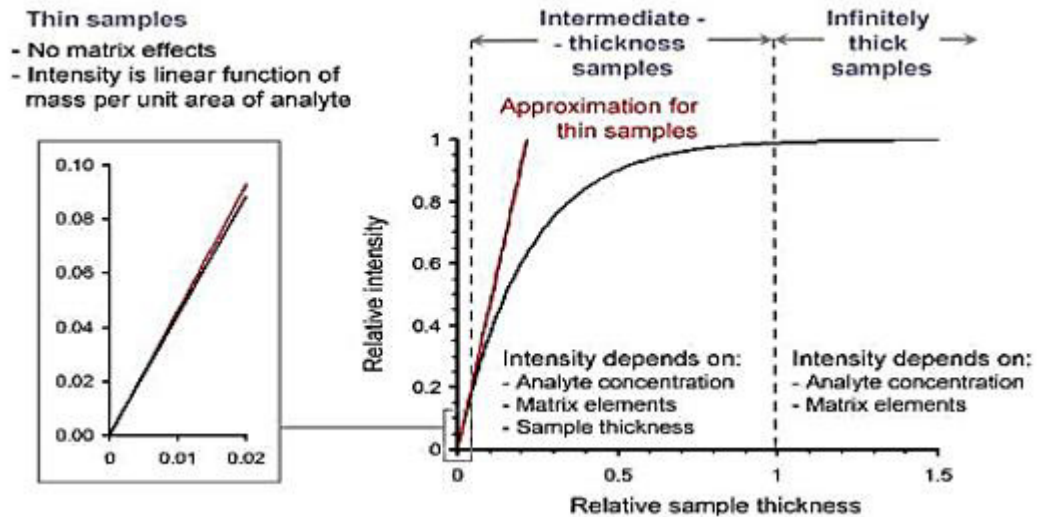


Fig. I.27.b. La division générale de l'échantillon dans l'analyse *XRF* [86].

La variation de l'intensité de la raie *X* relative à l'élément *i* à analyser en fonction de l'épaisseur de l'échantillon permet de distinguer 3 régions comme illustré dans la **Fig. I.27.**

Région I : échantillon avec une épaisseur mince. Les effets de matrice sont négligeables et l'intensité de la raie caractéristique d'un élément *i* dans l'échantillon est proportionnelle à sa concentration, exprimée par la relation : [57]

$$I_i = KC_i \quad (1.38)$$

Où :

I : intensité mesurée de la raie relative à l'élément *i*

K : facteur de calibration « la sensibilité du dispositif *XRF* »

C : concentration de l'élément *i*.

Région II : échantillon avec une épaisseur intermédiaire. On utilise la méthode d'émission - transmission.

Région III : échantillon avec une épaisseur épaisse. La correction sur l'intensité est maximale (les effets d'absorption primaire et secondaire ainsi que l'accroissement seront pris en considération) on utilise la méthode paramètre fondamentaux :

$$I_i = KC_i A_i H_i. \quad (1.39)$$

Avec : *A_i* le facteur d'absorption et *H_i* : le facteur d'accroissement

Cette intensité est susceptible d'être modifiée par les effets de matrice qui interviennent de trois façons : effets d'absorption primaire et secondaire, effets d'accroissement du rayonnement mesuré et effet de texture dû à l'inhomogénéité du matériau [57] .

En dehors des effets d'interactions fondamentales précédentes, la matrice peut intervenir par un effet de micro-absorption (effet de texture) dû à l'inhomogénéité du matériau.

1. Effets d'absorption primaire et secondaire

Le rayonnement X primaire subit une absorption dans la matrice avant d'atteindre l'atome cible, ce qui est appelé absorption primaire. De plus, le rayonnement X de fluorescence caractéristique émis par l'élément étudié est également absorbé par d'autres éléments de la matrice sur son chemin vers le détecteur, ce qui est connu sous le nom d'absorption secondaire. Ces deux effets combinés constituent l'effet d'absorption, qui représente le principal obstacle à l'analyse quantitative [84] .

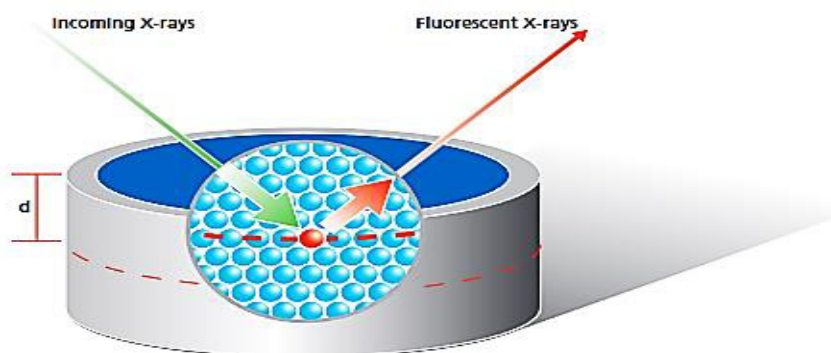


Fig. I.28. Effet d'absorption [77] .

2. Effets d'accroissement du rayonnement mesuré

Dans un échantillon comprenant plusieurs éléments, le rayonnement X de fluorescence émis par un élément de numéro atomique Z peut induire la fluorescence d'un autre élément i de numéro atomique inférieur. Cela contribue à l'émission caractéristique de l'élément i , entraînant ainsi une augmentation de l'intensité mesurée du rayonnement [77]. La **Fig. I.29** illustre ce phénomène :

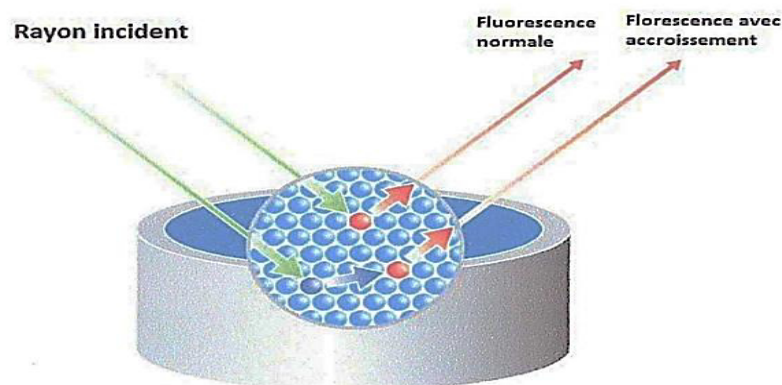


Fig. I.29. Effet d'accroissement [69] .

Un exemple sur l'accroissement du *Fer* et du *Chrome* par le *Nickel* est illustré sur la **Fig.I.30**

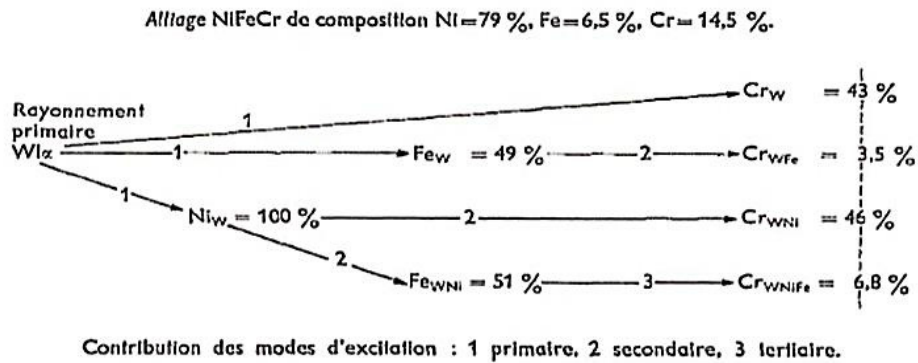


Fig. I.30. Accroissement du *Fer* et du *Chrome* par le *Nickel*. [87]

3. Effet de texture : En complément des interactions fondamentales évoquées précédemment, des effets de texture résultant de l'inhomogénéité du matériau sont également présents. L'intensité de fluorescence d'un élément dans des matériaux hétérogènes tels que les alliages dépend de la distribution, de la taille et de la forme des grains constituant l'échantillon. En général, la taille des grains varie au sein d'un même échantillon, et avec l'augmentation de la taille des grains, l'intensité de fluorescence diminue en raison du phénomène d'absorption. Une diminution de la granulométrie, quant à elle, entraîne une augmentation de l'intensité.

Afin de remédier à ces problèmes liés aux effets de matrice, plusieurs méthodes de correction sont utilisées, comme détaillé dans la section suivante.

I.9.4. Méthodes relatives

I.9.4.1. Méthode des standards externes

Le principe de cette méthode consiste à l'utilisation des standards. Ces derniers sont une matrice identique à l'échantillon avec des éléments identifiés et des concentrations connues. Le standard et l'échantillon sont analysés sous les mêmes conditions expérimentales. La comparaison des spectres obtenus permet d'obtenir les concentrations des éléments présents dans l'échantillon.

La concentration de l'élément dans l'échantillon inconnu est donnée par la formule suivante [85] :

$$w_i = w_{std} \frac{I_{i,ech}}{I_{i,std}} \quad (1.40)$$

Où, w_i et w_{std} sont les concentrations de l'élément i respectivement dans l'échantillon et le standard. $I_{i,ech}$; $I_{i,std}$ sont les surfaces des raies X correspondant à l'élément i respectivement

dans l'échantillon et dans le standard.

L'application de cette méthode est conditionnée par les critères suivants :

- La composition du standard externe doit être connue et doit être identique en matrice à celle de l'échantillon.
- Les compositions de l'échantillon et du standard doivent être similaires.

I.9.4.2. Méthode du standard interne

Cette méthode a pour principe de consister à l'ajout d'un élément en proportion connue, de telle manière qu'il n'interfère pas avec les éléments d'intérêt. Les concentrations des éléments en question sont calculées à partir des aires X en tenant compte des facteurs de sensibilité et d'absorption. La concentration d'un élément i est donnée par la relation suivante [75] :

$$C_i = C_s \frac{I_i}{I_s} \frac{K_s}{K_i} \frac{A_s}{A_i} \quad (1.41)$$

Où

I_i : L'aire de la raie X de l'élément recherché

I_s : L'aire de la raie X du standard interne

K_i : Sensibilité de l'élément recherché

K_s : Sensibilité du standard interne

I.9.4.3. Méthodes de régression

D'autres approches simples reposent sur la corrélation, en particulier celles impliquant l'utilisation d'un standard interne. On ajoute une quantité fixe de ce standard interne à plusieurs composés standards comprenant des éléments dont les concentrations sont connues. Une courbe de régression est établie pour chaque élément présent dans les standards [88] :

$$C_i = a_i + b_i C_{std_interne} \frac{I_i}{I_{std_interne}} \quad (1.42)$$

Avec : a_i et b_i : des constantes

Une autre méthode simple, semblable à celle mentionnée précédemment, repose sur l'ajout d'un standard interne exclusivement dans l'échantillon, associé à l'utilisation de facteurs de calibration.

Une troisième approche de régression implique l'utilisation des intensités des pics de diffusion élastique (cohérente) et de diffusion inélastique (incohérente). Plusieurs standards

sont soumis à une analyse, et des coefficients de régression sont déterminés pour chaque élément considéré [88] :

$$C_i = a_i + b_i \frac{I_i}{I_{coh}} \quad (1.43)$$

I.9.4.3.1. Méthode de l'émission-transmission

En cas de l'émission-transmission, l'absorption du rayonnement primaire et secondaire (raies caractéristiques) dans l'échantillon est mesurée de manière expérimentale. L'analyse d'un échantillon implique initialement l'irradiation de l'échantillon seul, puis de la cible épaisse, et enfin de l'ensemble de l'échantillon et de la cible juxtaposés l'un sur l'autre. Pour un échantillon d'épaisseur intermédiaire [86].

Pour un échantillon d'épaisseur intermédiaire (épaisseur comprise entre 1mg/cm^2 et 4mg/cm^2) la concentration d'un élément i est déterminée par la relation [89] :

$$m_i = I_i \frac{F_i}{S_i} \quad (1.44)$$

Avec :

I_i : L'intensité nette de la raie caractéristique de l'élément i

S_i : Facteur de calibration

F_i : Facteur d'absorption, défini par :

$$F_i = \frac{\mu_i(E_0, E_{char})x_i}{1 - \exp(-\mu_i(E_0, E_{char})x_i)} = \frac{\log(I_i^T / (I_i^{T+S} - I_i))}{1 - (I_i^T / (I_i^{T+S} - I_i))} = \frac{\log(A)}{1 - A} \quad (1.45)$$

I_i^T et I_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.

$\mu_i(E_0, E_{char})$ Est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour la radiation primaire et celle caractéristique de l'élément i , et x_i 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.

I.9.4.3.2. Méthode des paramètres fondamentaux

Pour un échantillon homogène (couche épée), la relation entre la concentration (%) d'un élément i et l'intensité nette de sa raie caractéristique est donnée bien détaillé dans la référence [90].

I.10. Les facteurs influençant l'analyse élémentaire

L'intensité des photons dépend de la concentration, du type de spécimen et de sa configuration. Des méthodes théoriques et empiriques permettent d'estimer les concentrations en modélisant les interactions atomiques.

I.10.1. Limites de détection

La limite de détection est le niveau de concentration le plus bas qui peut être déterminé comme étant statistiquement significatif par rapport à un blanc analytique. La limite de détection est exprimée en termes de concentration ou de quantité et est dérivée de la plus petite valeur mesurée x . L'écart type s pour le comptage des photons émis à des intervalles de temps aléatoires complémentaires t obéit, pour un nombre moyen de comptages accumulés N , aux équations suivantes :

$$\sigma_N = \sqrt{N} \quad (1.46)$$

Selon les statistiques de *Poisson*.

La **Fig. I.31** Montre l'évaluation du bruit de fond.

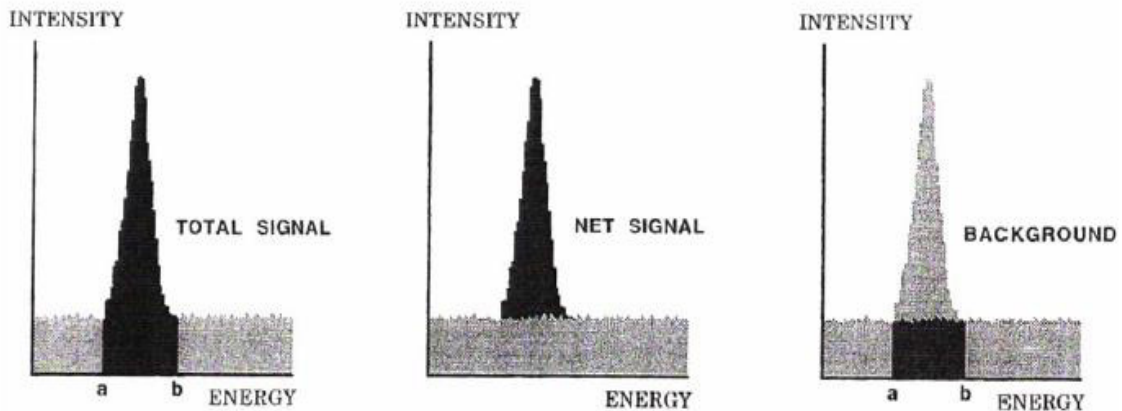


Fig. I.31. Vue schématique de la définition du pic net et du bruit de fond [91].

En supposant un niveau de confiance de 95 %, la déviation totale est donnée par 2σ .

L'écart type du pic et du bruit de fond est supposé égal [91] :

$$\begin{aligned} \sigma_T \sqrt{\sigma_P^2 + \sigma_B^2} &= \sqrt{2\sigma_B^2} \\ LLD &= 2\sigma_T = 2\sqrt{2\sigma_B^2} \approx 3\sqrt{\sigma_B^2} = 3\sqrt{N_B} \\ LLD &= \frac{3 \cdot \sqrt{N_B}}{N_N} \cdot m = \frac{3 \cdot \sqrt{I_B \cdot t}}{I_N \cdot t} \cdot m = \frac{3}{S} \cdot \sqrt{\frac{I_B}{t}} \end{aligned} \quad (1.47)$$

Avec :

$$S = I_N / m$$

En général, cette formule est normalisée pour un temps de mesure de 1000 secondes.

La limite de détection permet de comparer l'efficacité des méthodes analytiques pour mesurer les éléments traces. Elle est généralement calculée à partir d'échantillons simples sans interférences, ce qui donne des valeurs idéalisées. Dans les conditions réelles, il faut multiplier ces valeurs par un facteur d'environ 3, mais elles restent utiles pour les comparaisons méthodologiques.

I.10.2. Effets perturbateurs

I.10.2.1. Radiation Inter élémentaire

Par le terme « inter éléments », nous entendons les éléments dans l'échantillon qui sont excités en même temps que l'élément souhaité sous l'influence du rayonnement primaire de la source. La radiation fluorescente des inters éléments peut perturber la détermination par fluorescence X de l'élément d'intérêt, voire la rendre complètement impossible. Ces effets perturbateurs peuvent être classés comme suit [91] :

1. Chevauchement des pics de la série K de l'élément souhaité et des pics de la série K de l'inter éléments :

Si la différence entre les numéros atomiques de deux éléments est inférieure à 3 $\Delta Z < 3$, leurs pics caractéristiques peuvent être séparés uniquement par un détecteur à semi-conducteurs ($Si(Li)$) ou des filtres de bord d'absorption appropriés.

2. Chevauchement des pics de la série K de l'élément souhaité et des pics de la série L de certains inters éléments :

Par exemple, la détermination du zinc $ZnK_{\alpha} = 8.64keV$ dans un échantillon contenant également du tungstène $WL_{\alpha} = 8.39keV$. Les valeurs énergétiques des lignes ZnK_{α} et WL_{α} montrent que la séparation complète de ces deux pics peut être difficile même avec un détecteur à semi-conducteurs.

3. Chevauchement du pic caractéristique de l'élément souhaité et des pics d'échappement des inters éléments :

Par exemple, la détermination du vanadium $VK_{\alpha} = 17.47keV$ dans un échantillon contenant également du tungstène $WL_{\alpha} = 8.39keV$.

Ces exemples montrent que le choix des conditions de mesure optimales pour la détermination par fluorescence X d'un élément particulier dans un matériau donné nécessite des informations sur la composition chimique de ce dernier et les plages de concentration attendues de tous les constituants de l'échantillon analysé.

I.10.2.2. Effets de Matrice

En général, les effets de matrice dans l'analyse par fluorescence X résultent de l'influence des variations de la composition chimique de la matrice de l'échantillon sur l'intensité fluorescente de l'élément recherché.

Les effets de matrice sont dans la plupart des cas les principales sources d'erreurs difficiles à éliminer dans l'analyse par fluorescence X , tant dans les techniques de dispersion de longueur d'onde que dans celles de dispersion d'énergie.

- **Effet d'absorption** : Cet effet se produit lorsque les variations dans la composition chimique de la matrice entraînent des changements des coefficients moyens d'absorption pour les radiations primaires et fluorescentes. L'atténuation de la radiation primaire dans une matrice de n éléments est fonction du coefficient d'absorption massique moyen μ_0^m : [92]

$$\mu_0^m = \sum_{i=1}^n \mu_{0i}^m w_i \quad (1.48)$$

Où

μ_{0i}^m est le coefficient d'absorption massique pour chaque constituant de la matrice et w_i est sa concentration. Les effets d'absorption peuvent soit diminuer, soit augmenter l'intensité de la radiation fluorescente de l'élément analysé, selon si la composition de la matrice modifie le coefficient d'absorption massique.

- **Effet d'amplification** : L'effet d'amplification se produit lorsque la radiation fluorescente de certains éléments de la matrice excite les atomes de l'élément cible, créant des interférences. Ce mécanisme implique que l'énergie de la radiation primaire est retransmise sous forme de radiation secondaire, qui est légèrement plus énergétique que le seuil d'absorption de l'élément recherché, permettant une excitation plus efficace. Les effets d'amplification dépendent des numéros atomiques et des concentrations des éléments plus lourds, rendant leur analyse quantitative plus complexe que celle des effets d'absorption.

- **Effets de taille des particules** : Les effets de taille des particules se réfèrent à la dépendance de l'intensité de la radiation secondaire en fonction de la taille des particules de l'échantillon. Ces effets peuvent être atténués par une homogénéisation adéquate de l'échantillon. Les changements dans l'intensité fluorescente dus aux variations de taille des particules dépendent du rapport entre les coefficients d'absorption pour les particules fluorescentes et celles de la matrice.

- **Effets minéralogiques** : Les effets minéralogiques sont causés par l'influence du type de minéral contenant l'élément recherché sur l'intensité fluorescente. Ces effets résultent

souvent des différences d'absorption de la radiation fluorescente dans des minéraux de compositions chimiques variées. Ils sont attribués à l'absorption différente de la radiation dans les particules minérales, influencée par la densité cristalline et les distances interatomiques.

- **Effets de surface :** Dans l'analyse par fluorescence X des échantillons solides, des irrégularités de surface peuvent affecter l'intensité de la radiation fluorescente détectée. Les irrégularités de surface, telles que les micro-protubérances et microcavités, peuvent influencer la radiation en créant des effets de bouclier ou d'absorption. Ces effets dépendent de l'énergie de la radiation fluorescente et de la composition chimique de l'échantillon.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

II.1. Introduction

Ce chapitre expose les détails de l'étude menée sur les monnaies. En raison des difficultés rencontrées pour obtenir des monnaies anciennes des musées algériens, il a été nécessaire de recourir à des sources alternatives pour constituer les échantillons d'étude, recueillis auprès de collectionneurs amateurs dans les wilayas d'Alger et de Boumerdès.

L'objectif principal de cette étude est d'examiner la composition élémentaire de ces pièces de monnaie en utilisant la technique de fluorescence X par dispersion d'énergie (EDXRF). Cette méthode permet d'identifier les pièces, d'évaluer leur valeur historique et marchande, de vérifier leur authenticité et de proposer des mesures de conservation adéquates.

Le chapitre décrit en détail la méthodologie adoptée pour préparer les échantillons, le dispositif expérimental EDXRF utilisé, ainsi que les conditions de mesure mises en œuvre pour effectuer l'analyse qualitative et quantitative des éléments constitutifs des pièces.

Une attention particulière est accordée aux procédures de calibration, au contrôle de qualité et à l'analyse statistique des résultats obtenus. Enfin, l'étude présente les spectres typiques EDXRF sur une pièce de monnaie, offrant une vue d'ensemble de la composition élémentaire de ces objets patrimoniaux.

II.2. Description de l'échantillon traité

II.2.1. Collection des pièces

Comme nous avons trouvé des difficultés au niveau des musées d'Alger, pour les anciennes pièces, comme celles des périodes des ottomans, des almohades, des romains..., le prêt de ces pièces était impossible pour l'étude, de crainte de les perdre ou les abimer, on nous a signalé qu'on doit faire ces analyses dans ledit musée. Et comme le dispositif expérimental est installé au niveau du laboratoire de l'université de Blida, on a été amené à collecter d'anciennes pièces de monnaie se trouvant chez les amateurs de collection de monnaie, au niveau des Wilayas d'Alger et de Boumerdès, on a pu collecter des pièces de monnaie de l'étape coloniale (1FF...) produits en Algérie durant cette période, et celle de l'étape après coloniale (5centimes, 20 centimes...), et pour valider les résultats on a ajouté 1 euro.

Nous avons étudié les pièces après les avoir nettoyées selon des méthodes traditionnelles et les avons inventoriées dans des listes pour les classer, en tenant compte de caractéristiques telles que la taille, les métaux et les gravures. Cette analyse permet

d'identifier les pièces, d'évaluer leur valeur historique et marchande, de vérifier leur authenticité, et de proposer des mesures de conservation. Le projet contribue à la préservation du patrimoine monétaire et à la recherche numismatique, tout en offrant une opportunité éducative pour les passionnés de ce domaine. Les Photos des pièces de monnaie utilisées pour l'analyse sur le Tableau **II.01**.

Tab. II.01. Photos des pièces de monnaies utilisées pour l'analyse.

Code d'inventaire	Dénomination	Face	Dos
1	1 Euro 2009		
2	1 Centime Algérienne 1964		
3	2 Centimes Algérienne 1964		
4	5 Centimes Algérienne 1974		
5	10 Centimes Algérienne 1984		
6	20 Centimes Algérienne 1972		

7	1 Dinar Algérienne 1972		
8	1 Dinar Algérienne 1987		
9	1 Dinar Algérienne 2005		
10	1Centime d'euro 2017		
B	20 Centimes Franc Française 1975		
C	25 Centimes Franc Française 1904		
D	1 Franc Française 1959		

E	2 Francs Française 1950		
F	5 Francs Française 1947		
G	20 Francs Algérienne 1949		
H	50 Francs Algérienne 1949		
I	100 Francs Algérienne 1952		
J	50 centimes d'euro 2002		

II.2.2. Préparation des échantillons pour l'analyse

L'analyse par la technique XRF effectuée au laboratoire FUNDAPL, les échantillons sont préparés après la confection des porte-échantillons. Ces derniers consistent en une cellule en polyéthylène dotée d'une base constituée de feuilles de Mylar d'une épaisseur de $3,6\text{ }\mu\text{m}$ et d'un diamètre de 25 mm .

Ils sont ensuite placés individuellement dans un appareil de spectrométrie de fluorescence à dispersion d'énergie (EDXRF) et analysés un par un. Chaque échantillon fait l'objet de deux analyses successives.

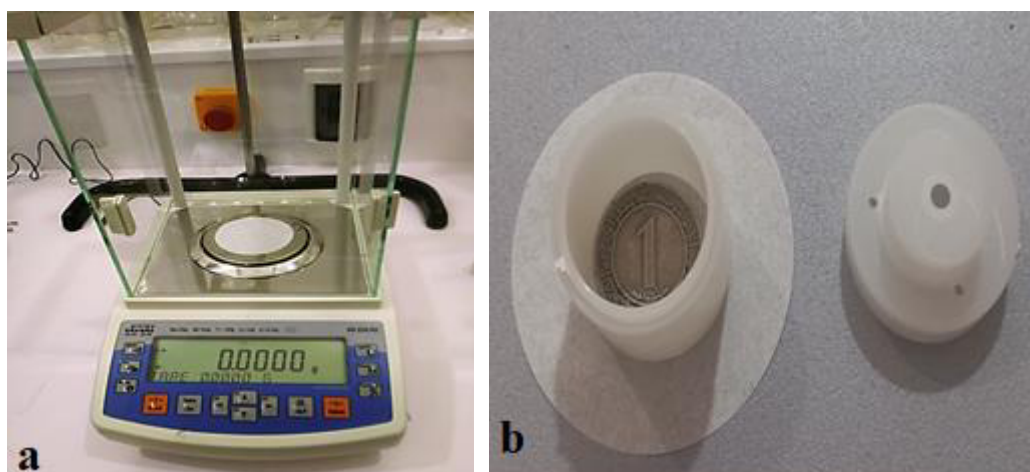


Fig. II.01. a- balance électronique minutieux. b- une pièce dans un porte échantillon.

Nous avons procédé à l'analyse sous les conditions ordinaire et réelles, dans laboratoire FUNDAPL (LPEN) au niveau de l'université de Blida. L'analyse a été faite de manière directe et absolue, les résultats validés par la procédure assurance et contrôle de qualité décrite dans le chapitre III sont présentés dans le chapitre IV.

II.3. Dispositif expérimental

Il existe aujourd'hui une grande variété d'instruments pour l'application des techniques de fluorescence X, pour l'obtention de ce spectre de fluorescence on utilise différents appareillages, qui varient selon la nature de la détection[59].

Généralement, dans la spectroscopie par fluorescence de rayons X on distingue des méthodologies différentes selon les angles d'incidence et réflexion et selon le mode de détection entre autres Comme indiqué à l'**annexe n ° 02**.

En raison de la rapidité, de la non-destructivité et grandes informations pouvant être acquises, EDXRF est une technique puissante, adaptée à l'étude des alliages métalliques par exemple les pièces de monnaies[93].

Plusieurs méthodes rapides et économiques peuvent être utilisées pour analyser les principaux composants d'un alliage, à condition que l'objet ne soit pas recouvert de patine ou que cette dernière soit extrêmement mince. Même des techniques de surface, comme la spectrométrie de fluorescence des rayons X [22], peuvent être appliquées directement sur l'objet [47]. Néanmoins, il est toujours recommandé de considérer la possibilité d'un nettoyage chimique ou physique de la zone d'analyse afin d'éliminer la patine[94].

La méthode d'analyse est constamment limitée par un triangle dont les sommets représentent la résolution, la vitesse et la capacité, trois paramètres en opposition (voir **Fig. II.02**). Une analyse élémentaire optimale exploite pleinement le potentiel du paramètre le plus efficace (la sélectivité). Ainsi, dans ce triangle, elle se positionne près du sommet de la résolution.

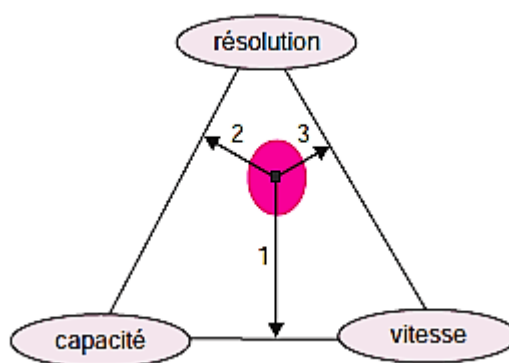


Fig. II.02. Le triangle de la méthode d'analyse.

La zone ombrée indique le domaine qui correspond à la raison du choix analytique.

II.3.1. Le spectromètre de fluorescence X "dispersion d'énergie"

Les concentrations élémentaires des dépôts sur les filtres et les pièces de monnaie ont été déterminées en utilisant un spectromètre XRF et effectuées par la méthode du standard externe après la calibration du dispositif en utilisant le logiciel Epsilon 3XL [95], destiné à l'analyse quantitative directe, caractérisé par :

- Une sensibilité élevée grâce à un trajet optique optimisé pour l'excitation et la détection.
- Une performance supérieure pour l'analyse des éléments légers.
- Sécurité complète contre les rayons X.
- Traçabilité exhaustive des données.
- Conformité totale aux normes réglementaires.
- Outils flexibles pour une large gamme d'applications : l'Epsilon 3 est utilisé sur une gamme (Na – Am) dans les domaines de la recherche et du contrôle de qualité.

- Capable de gérer une grande variété de types d'échantillons, allant de quelques milligrammes à des tailles irrégulières (tels que des fragments de roches) : solides, poudres comprimées, poudres en vrac, liquides, filtres, perles (disques de verre), pâtes, granulés, films ou revêtements.

L'Epsilon 3 XL de PANalytical (**Fig. II.03**) est équipé d'une source de rayons X puissante de 15 watts, fonctionnant à une tension de 0 à 50 kV, avec une anode en argent (Ag). Il est compatible avec tous types d'échantillons : solides (diamètre de 27 à 51,5 mm et hauteur maximale de 10 cm), ainsi qu'avec des liquides ou des poudres (généralement 10 ml dans une boîte d'échantillon). L'appareil est doté d'un passeur d'échantillons, comprenant un carrousel intégré avec un plateau amovible à 10 positions.



Fig. II.03. Dispositif expérimental d'ED-XRF type Epsilon 3XL, PANalytical (Disponible au niveau du laboratoire FUNDAPL de l'université de Blida 1)

II.3.2. La chaîne de détection de l'ED-XRF

La chaîne de détection de l'EDXRF est illustrée dans le diagramme ci-dessous (**Fig. II. 04.**), dans la chambre de mesure, la source de rayons X, avec une tension d'excitation à haute puissance alimentée par générateur haute tension et un courant de fonctionnement définis, émet des rayons X primaires qui interagissent avec l'échantillon. Après avoir été filtrés par des filtres spécifiques, ces rayons X produisent une réponse sous forme de fluorescence de raies caractéristiques. Ces rayons X secondaires sont ensuite collectés par le détecteur SDD, qui les convertit en un signal électrique.

Le spectre récupéré par un PC multicanal, à l'aide du logiciel Epsilon 3, est ensuite transformé en un spectre de comptage en fonction de l'énergie grâce à une chaîne électronique.

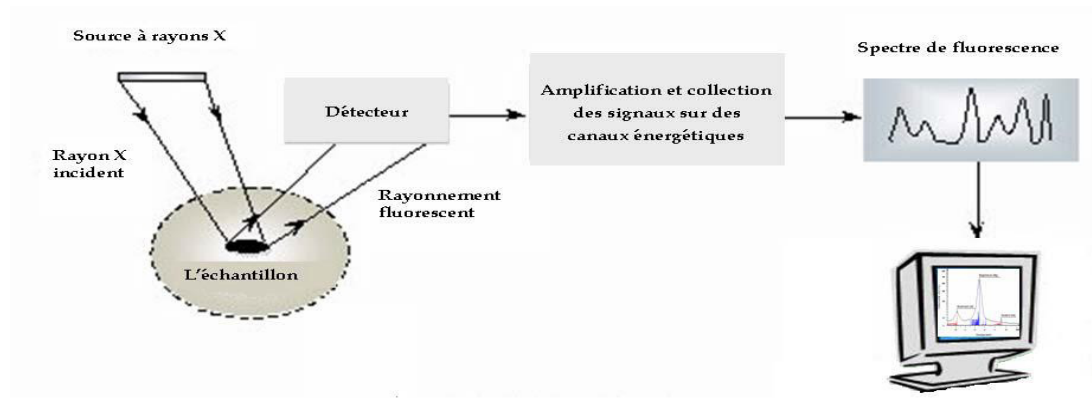


Fig. II.04. Disposition de détection ED-XRF typique [96]

II.3.3. Tube à rayons X

Les rayons X sont produits par un tube en métal-céramique doté d'une fenêtre latérale, avec des anodes en rhodium (Rh), argent (Ag) ou molybdène (Mo). Ce tube présente les caractéristiques suivantes : une tension maximale de 50 kV, un courant maximal de 30 mA et une puissance maximale de 15 W[97], toutes contrôlées par un logiciel. Les rayons X passent d'abord à travers l'un des six filtres optiques disponibles, puis traversent une fine fenêtre en béryllium de 50 μm d'épaisseur avant d'atteindre l'échantillon. (**Fig. II.05**).

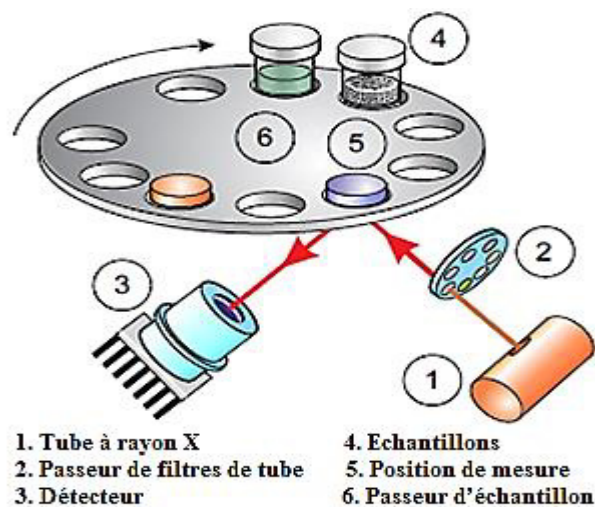


Fig. II. 05. Diagramme du chemin optique. [95]

II.3.4. Changeur de filtre

Les rayons X émis par l'élément d'intérêt peuvent être mesurés plus précisément si les rayons X de faible énergie sont absorbés avant d'atteindre le détecteur. Ces rayons X à basse énergie peuvent en effet entraîner des pertes de comptage et créer des distorsions spectrales s'ils ne sont pas filtrés. Pour éviter cela, un filtre est utilisé.

Un matériau de filtrage idéal bloque toute transmission en dessous de l'énergie cible et offre une transmission maximale au-dessus de cette énergie, bien qu'un tel matériau n'existe

pas réellement. Cependant, des filtres efficaces peuvent être conçus en sélectionnant des absorbeurs ayant un numéro atomique adapté, de sorte que l'augmentation significative de la section efficace photoélectrique se situe proche de l'énergie des rayons X à atténuer, tout en restant inférieure à celle des rayons X de l'élément d'intérêt [98] .

Les filtres sont souvent placés sur le trajet des rayons X, entre le tube et l'échantillon, pour ajuster la forme du spectre de la source. Ils peuvent être fabriqués à partir de tout matériau formant un solide ou un film stable, bien qu'ils soient généralement en métal ou en plastique. Cependant, les filtres en plastique peuvent se détériorer sous une exposition prolongée aux rayons X. Ces filtres permettent d'éliminer les rayons X de faible énergie émis par la source, réduisant ainsi le bruit de fond dans la zone correspondant à l'élément d'intérêt. L'utilisation combinée de la puissance du tube et de différents filtres contribue également à améliorer la sensibilité de l'instrument. Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques des divers filtres utilisés.

Tab. II.02. Type de filtre et son état de fonctionnement [95].

Nom de Filtre	éléments Considéré	Comp.	Epaisseur (µm)	Densité (g/cm ³)	Condition d'excitation	
					V (kV)	A (µA)
None	de F à Si	***	***	***	5	3000
Ti	de P à Cl	Ti	7	4.54	9	1666
Al-50	de K à V	Al	50	2.70	12	1250
Al-200	de Cr à Co	Al	200	2.70	20	750
Ag	de Ni à Mo	Ag	100	10.50	50	300
Cu-500	de Rh à Sb	Cu	500	8.96	50	300
Cu-300		Cu	300	8.96	50	300

Un filtre à densité neutre et de faible épaisseur peut s'avérer efficace pour mesurer des éléments tels que le soufre (S) ou le phosphore (P) lorsque la cible du tube à rayons X est en rhodium (Rh), palladium (Pd) ou argent (Ag). En revanche, des filtres plus épais peuvent éliminer complètement les pics provenant de ces cibles, créant ainsi une source optimale pour l'analyse des rayons X (lignes K α) dans la gamme de 2 à 10 keV, couvrant les éléments allant du phosphore (P) au germanium (Ge) [99].

II.3.5. Détecteur

Deux types courants de détecteurs refroidis par effet *Peltier* sont les diodes *Si-PIN* (semi-conducteur de type *p* en silicium-semi-conducteur intrinsèque-semi-conducteur de type *n*) et les détecteurs à dérive en silicium (*SDD*). Les détecteurs *Si-PIN* sont des photodiodes utilisées pour détecter les photons des rayons *X* et gamma. Depuis le début des années 2000, les détecteurs *Si-PIN* ont été largement adoptés par les fabricants d'instruments *XRF* comme des remplaçants compacts et peu coûteux des détecteurs *Si(Li)* refroidis par azote liquide. Les détecteurs *Si-PIN* ont typiquement des résolutions de 170 à 230 eV à 5,9 keV et peuvent traiter des taux de comptage d'environ 40,000 cps. Les détecteurs *SDD* ont des résolutions typiques d'environ 125 à 150 eV à 5,9 keV et peuvent traiter plus de 100,000 cps. L'avantage principal des *SDD* est qu'ils sont capables de fournir un bruit électronique plus faible et des taux de comptage plus élevés que leurs homologues *Si-PIN*. Cependant, les principaux inconvénients des détecteurs *SDD* sont leur efficacité de détection inférieure à celle des détecteurs *Si(Li)* conventionnels pour les énergies des rayons *X* supérieures à 10 keV et leur coût généralement deux fois plus élevé que celui de leurs homologues *Si-PIN* [100].

Le détecteur utilisé est un *SDD* « Silicon Drift Detector », un dispositif de détection des rayons *X* à dispersion d'énergie. Il est équipé d'une fenêtre en béryllium fine de 8 μm d'épaisseur et possède une surface active de 5 mm², offrant une haute résolution de 132 eV à 5,858 keV. Grâce à un module de refroidissement *Peltier*, il atteint une température de -15 °C, ce qui garantit des performances optimales.

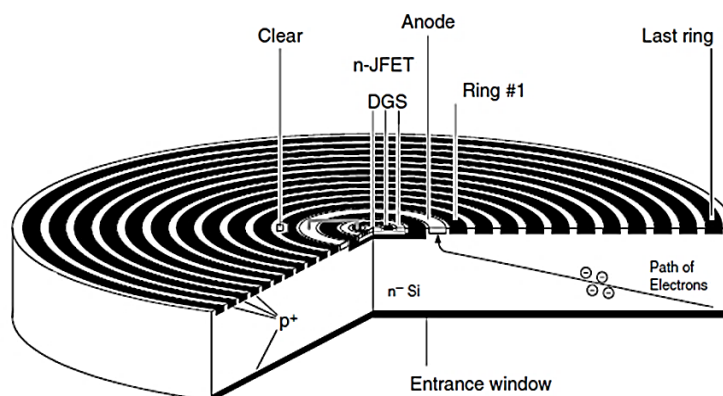


Fig. II.06. Diagramme schématisique du détecteur *SDD* pour la spectroscopie de rayons *X* avec *JFET* à canal *n* intégré. La porte du transistor est connectée à l'anneau de l'anode par une bande métallique [66].

La fonction principale du détecteur consiste à convertir les photons incidents en charges électriques proportionnelles à leur énergie[101]. Le choix du type de détecteur est

déterminé par la gamme d'énergie des photons à analyser, l'efficacité de la résolution énergétique, ainsi que le temps de réponse requis, notamment lorsqu'un temps de réponse court est nécessaire.

a) Résolution : La résolution d'un détecteur correspond à sa capacité à distinguer des photons d'énergies proches ou légèrement différentes. Elle est généralement caractérisée par la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie $K\alpha$ du manganèse. La résolution en énergie est définie par la relation suivante [102] :

$$\text{b) Résolution en énergie} = \frac{FWHM}{\text{Hauteur d'impulsion au centre du pic}} 100 \% \quad (2.1)$$

Avec:

FWHM: largeur à mi-hauteur de l'impulsion

c) Le temps de réponse : Il s'agit du délai nécessaire au détecteur pour générer un signal après l'arrivée du rayonnement. Plus précisément, lors de l'enregistrement d'un événement, le temps mort correspond à l'intervalle durant lequel le détecteur est incapable de traiter ou d'enregistrer un second événement. Les principales sources de temps mort sont le chevauchement des impulsions et les pertes liées au comptage[102].

d) Choix de la tension d'accélération : La tension appliquée entre la cathode et l'anode est le paramètre ayant l'influence la plus marquée sur la forme du spectre. Elle conditionne également l'intensité du fond continu, le volume de matière excité, la pénétration des électrons et, par conséquent, la profondeur de la zone d'émission. La tension d'accélération influe directement sur le rapport signal sur bruit : une augmentation de cette tension permet de détecter des éléments plus lourds tout en maintenant une bonne limite de détection pour les éléments légers.

La limite de détection correspond à la plus faible concentration d'un élément pouvant être mesurée de manière fiable ; elle est exprimée en concentration ou en quantité minimale détectable. Elle est donnée par l'équation[101]:

$$LLD = \frac{3\sqrt{\text{fond continu}}}{I} \times C \quad (2.2)$$

I : l'intensité du pic, C : la concentration de l'élément

II.4. Analyse qualitative et quantitative pour XRF

II.4.1. Méthode et condition de mesure des concentrations

Les concentrations des éléments sont déterminées en utilisant la méthode des standards externes après une calibration minutieuse de l'instrument. Cette calibration est réalisée de

façon périodique grâce aux fonctions spécifiques du logiciel de l'appareil, permettant de vérifier que les résultats obtenus restent dans des tolérances précises. Ces résultats sont comparés à des valeurs de référence obtenues avec un étalon traçable, couvrant une plage de mesure adaptée, ce processus de vérification utilise un moniteur de référence, «Omnian Monitor», garantissant une fiabilité accrue des mesures [103].

Dans le cadre de la méthode relative des standards externes, des matériaux de référence certifiés sont utilisés. Ces matériaux ont une composition de matrice identique ou similaire à celle de l'échantillon à analyser, ce qui permet de minimiser les variations liées à la matrice et d'obtenir des résultats comparables. Les standards ainsi que les échantillons sont exposés à des conditions expérimentales strictement identiques lors de l'irradiation, ce qui assure la précision des comparaisons.

Pour l'analyse des pièces de monnaie, une pièce d'un EURO sert de standard de référence, car elle possède une composition et des caractéristiques représentatives pour ce type d'échantillon.

Les concentrations des éléments (*Si, S, Cl, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb*) sont mesurées par fluorescence X (XRF) à l'aide d'un détecteur à dérive de silicium (Silicon Drift Detector, SDD5) avec refroidissement Peltier, offrant une résolution de 132,6 eV pour les rayons X $K\alpha$ -Mn, et un tube à rayons X (PANalytical, cible primaire Ag, 50 kV).

L'identification et la déconvolution des spectres X sont effectuées par le logiciel Epsilon3 XL du spectromètre[95]. Les aires nettes des pics caractéristiques des rayons X ($K\alpha$ -Si, $K\alpha$ -S, $K\alpha$ -Cl, $K\alpha$ -K, $K\alpha$ -Ti, $K\alpha$ -V, $K\alpha$ -Cr, $K\alpha$ -Mn, $K\alpha$ -Fe, $K\alpha$ -Ni, $K\alpha$ -Cu, $K\alpha$ -Zn, $K\alpha$ -Sr, $L\alpha$ -Pb) sont déterminées après ajustement et soustraction du bruit de fond. Les concentrations des éléments sont calculées à l'aide de la procédure Omnian avec différents filtres (*Ti, Al-50, Al-200, Ag, Cu-300*). Afin de minimiser les effets d'absorption, les éléments légers sont analysés dans un environnement d'hélium (Débit d'hélium : 4.35 W).



Fig. II.07. Fonctionnement de l'appareil ED-XRF type Epsilon 3XL.

II.4.2. Analyses statistiques

La comparaison entre les valeurs obtenues expérimentalement et celles certifiées est cruciale pour évaluer les paramètres statistiques associés aux processus d'assurance et de contrôle qualité. Cette évaluation permet de vérifier la précision et la fiabilité des mesures en identifiant les écarts éventuels. Les principaux paramètres utilisés dans cette analyse comprennent le Z-score, l'U-score et le bias relatif (RB).

Le Z-score mesure l'écart entre la valeur obtenue et la valeur certifiée en unités d'écart-type, permettant d'identifier tout écart significatif. L'U-score évalue l'incertitude associée à cette différence, prenant en compte les incertitudes des deux valeurs. Enfin, le bias relatif (RB) donne une estimation de l'erreur systématique de mesure et exprime le pourcentage de déviation entre la valeur expérimentale et la valeur certifiée, fournissant une indication de l'exactitude de la mesure par rapport à la référence certifiée.

L'analyse de ces paramètres contribue à garantir la qualité des résultats, en permettant de détecter d'éventuelles erreurs systématiques et de corriger les procédures d'analyse si nécessaire, chacun est défini par les équations (3.1) [104].

$$\begin{aligned}
 RB &= \frac{x_{(Lab)} - X_{A(Ref)}}{X_{A(Ref)}} \times 100\% \\
 Z_{score} &= \frac{|x_{(Lab)} - X_{A(Ref)}|}{\sigma_{A(Ref)}} \\
 U_{score} &= \frac{|x_{(Lab)} - X_{A(Ref)}|}{\sqrt{\sigma_{x(Lab)}^2 + \sigma_{A(Ref)}^2}}
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Dans ces équations, $x_{(Lab)}$ représente les résultats des mesures effectuées au laboratoire, $\sigma_{A(Ref)}$ correspond aux incertitudes standard globales/combinées, $X_{A(Ref)}$ désigne les valeurs attribuées, et $\sigma_{x(Lab)}$ fait référence aux incertitudes standard spécifiques au laboratoire. Ces paramètres sont calculés en prenant en compte la différence entre la moyenne obtenue à partir d'un grand nombre de mesures répétées et une valeur de référence.

La performance de l'équipement de laboratoire est considérée comme satisfaisante si $Z \leq 2$, discutable pour $2 < Z < 3$, et insatisfaisante pour $Z \geq 3$; de plus, le Bias Relative doit être faible pour garantir la précision des mesures.

II.4.3. Etude de spectre EDXRF

Pour garantir une excitation appropriée sur une large gamme d'éléments, le tube à rayons X en argent « Ag » a été opéré à une tension de 50 kV et un courant entre de 50 à 300 μ A. La détection des émissions a été effectuée à l'aide d'un détecteur SDD5, refroidi par un module Peltier, ce qui permet d'optimiser la performance et la précision des mesures.

Le logiciel de mesure associé permet d'obtenir des spectres qui représentent l'intensité de l'émission fluorescente en coups par seconde (cps) en fonction de l'énergie des transitions correspondantes. Un spectre typique pour la pièce de monnaie (1 Dinar 1987) est illustré dans la **Fig. II.08**. Ce spectre offre une vue d'ensemble des pics d'énergie, facilitant ainsi l'identification et l'analyse des éléments présents dans l'échantillon analysé.

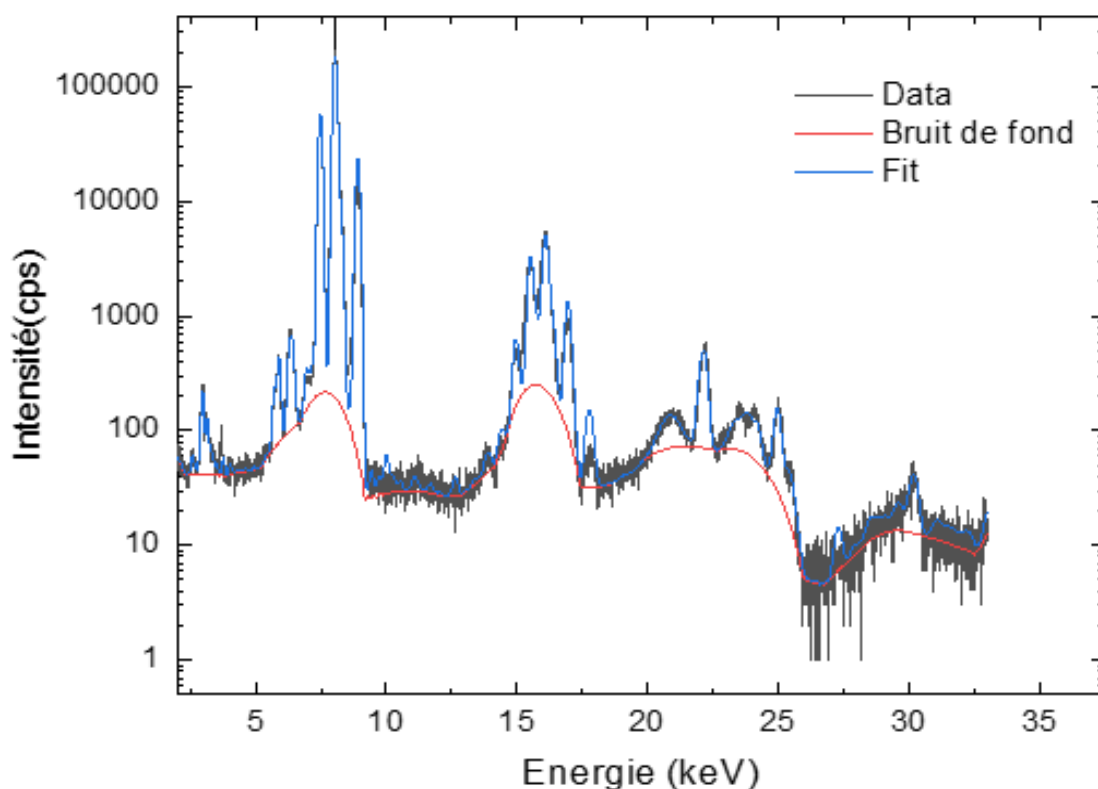


Fig. II.08. Spectre typique pour une pièce de monnaie (de 1 Dinar 1987) obtenue par l'EDXRF.

II.5. Conclusion

Ce chapitre a présenté en détail la méthodologie adoptée pour l'analyse élémentaire des pièces de monnaie historiques collectées auprès de collectionneurs dans les wilayas d'Alger et de Boumerdès. Face aux difficultés d'accès aux collections muséales, cette alternative a permis de constituer un échantillonnage représentatif incluant des pièces des périodes coloniale et postcoloniale.

La technique de fluorescence X par dispersion d'énergie (EDXRF) s'est révélée particulièrement adaptée à cette étude, offrant une analyse non destructive et précise de la composition élémentaire des pièces. Le dispositif expérimental utilisé, un spectromètre Epsilon 3XL de PANalytical, combine une haute sensibilité avec une excellente capacité de détection des éléments légers à lourds (Na-Am).

La méthodologie développée inclut une préparation minutieuse des échantillons, l'utilisation de filtres optimisés et un détecteur SDD haute performance. Le processus de calibration et les conditions de mesure ont été rigoureusement établis pour assurer la fiabilité des analyses qualitatives et quantitatives. L'emploi d'une pièce d'un euro comme standard de référence et l'application de méthodes statistiques appropriées garantissent la validité des résultats obtenus.

Cette approche méthodologique constitue une base solide pour l'identification des pièces, l'évaluation de leur authenticité et la proposition de mesures de conservation adaptées, contribuant ainsi à la préservation et à l'étude du patrimoine numismatique algérien.

CHAPITRE III : ASSURANCE DE QUALITE(QA) ET CONTROLE DE QUALITE(QC)

III.1. Introduction

Précédemment, nous avons exposé le cadre théorique des méthodes employées dans cette étude, telles que la fluorescence X (XRF). Ce chapitre est dédié à la participation du laboratoire FUNDAPL (LPEN) au test d'aptitude PTXRFIAEA14, organisé par le laboratoire de Seibersdorf en Autriche sous le parrainage de l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) [105], pour l'analyse de filtres à air. Nous y détaillons la méthodologie, les conditions expérimentales et les caractéristiques instrumentales utilisées, en mettant l'accent sur l'évaluation des concentrations d'éléments chimiques dans des filtres à air (étude environnementale).

Pour l'analyse, nous avons employé des techniques de microanalyse, en particulier la fluorescence X (XRF), et le microscope électronique à balayage (MEB), pour observer la morphologie des filtres en polycarbonate et mieux comprendre l'accumulation de polluants. Afin de garantir la fiabilité des résultats, une procédure d'Assurance Qualité et Contrôle de Qualité (AQ/CQ) a été mise en place. Cette procédure repose sur des analyses statistiques fondées sur trois indicateurs clés : le Z-score, l'U-score et le Relatif Bias (RB, %). La performance a été analysée aussi en termes de SDI (Standard Deviation Index)) seront présentés et analysés afin d'évaluer la cohérence et la précision des mesures. Chaque paramètre joue un rôle essentiel dans la garantie de la fiabilité du processus analytique, permettant une comparaison avec des normes établies et l'identification des domaines potentiels d'amélioration.

L'accréditation des laboratoires est cruciale pour établir une confiance internationale dans les résultats [106]. Les organismes nationaux d'accréditation évaluent la compétence technique des laboratoires et la conformité de leurs systèmes qualité aux normes ISO/CEI 17025. Le guide EURACHEM propose des recommandations pour l'assurance qualité, basées sur des principes de gestion de projet [107]. La mise en œuvre d'un système d'assurance qualité, avec une éventuelle orientation vers l'accréditation, demande des ressources en temps et en moyens [108]. Les performances analytiques de FUNDAPL ont été évaluées en fonction des critères spécifiés, permettant ainsi, si nécessaire, d'identifier les écarts et d'ajuster les procédures analytiques correspondantes. En intégrant l'Assurance Qualité et le Contrôle Qualité (AQ/CQ) à une analyse des risques, le laboratoire renforce la

fiabilité de ses résultats tout en optimisant les processus pour mieux gérer les risques potentiels [109].

Le concept du « nœud-papillon » a été introduit pour la première fois en tant qu'outil de gestion globale de la qualité. Il s'agit d'un modèle visuel qui permet d'identifier, d'analyser et de gérer les risques en représentant les liens entre les causes potentielles, les événements indésirables et les conséquences. Ce schéma facilite l'identification des mesures de prévention et de protection, contribuant ainsi à une gestion efficace des risques au sein des systèmes de qualité.

Dans ce chapitre, les résultats des mesures de concentrations de divers éléments (Si, S, Cl, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb) obtenus par la technique de fluorescence X (XRF) sont présentés et comparés à d'autres études réalisées dans des laboratoires à travers le monde (validation de l'ED-XRF).

III.2. Expérience

III.2.1. Préparation de l'échantillon test

Dans le cadre de participation du FUNDAPL ou LPEN au test de compétence PTXRFIAEA14, la procédure de la préparation de l'échantillon d'essai a été effectuée par les laboratoires de Seibersdorf, en Autriche de l'AIEA. En effet, l'échantillon envoyé aux participants est une poussière urbaine chargée sur des filtres à air préparés et testés par un laboratoire indépendant externe.



Fig. III.01. Certificat de participation du FUNDAPL au test de compétence PTXRFIAEA14 portant le code N°131

La poussière urbaine a été recueillie sur un filtre en polycarbonate de 47 mm de diamètre. Les filtres à air ont été distribués à 59 laboratoires dans des boîtes de Pétri-slide.

Chaque participant a reçu un filtre chargé et un filtre vierge. Comme la charge était légèrement différente pour chaque filtre, des informations ont été fournies sur les boîtes de Pétri-slide sur la zone et la masse totale de la charge.

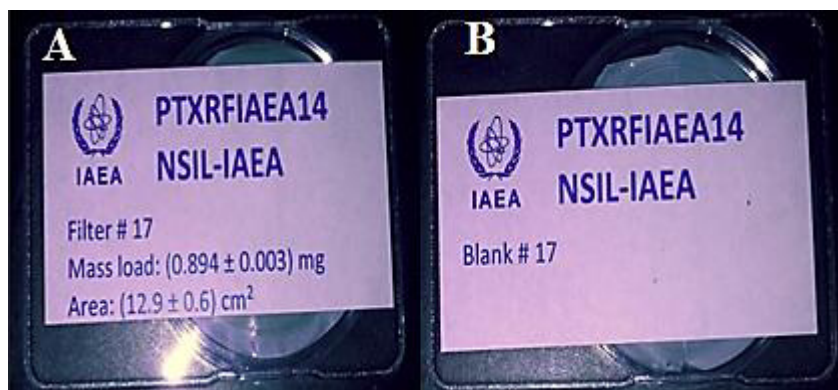


Fig. III.02. Les filtres en polycarbonate ; A : Filtre polluée et B : Filtre vierge

III.2.2. Mesure

Les concentrations des éléments (Si, S, Cl, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb) sont mesurées à l'aide de la technique de fluorescence X (XRF), utilisant un détecteur à dérive de silicium (Silicon Drift Detector, SDD) avec refroidissement par effet Peltier. Ce détecteur offre une résolution de 132,6 eV pour les rayons X $K\alpha$ -Mn et est couplé à un tube à rayons X (PANalytical, cible primaire en argent, 50 kV).

L'identification et la déconvolution des spectres X sont effectuées à l'aide du logiciel intégré au spectromètre Epsilon3 XL [95]. Les surfaces nettes des pics caractéristiques des rayons X ($K\alpha$ -Si, $K\alpha$ -S, $K\alpha$ -Cl, $K\alpha$ -K, $K\alpha$ -Ti, $K\alpha$ -V, $K\alpha$ -Cr, $K\alpha$ -Mn, $K\alpha$ -Fe, $K\alpha$ -Ni, $K\alpha$ -Cu, $K\alpha$ -Zn, $K\alpha$ -Sr, $L\alpha$ -Pb) sont calculées après ajustement et soustraction du fond spectral.

Les concentrations élémentaires sont déterminées en utilisant la procédure Omnian avec différents filtres (Ti, Al-50, Al-200, Ag et Cu-300). Enfin, pour minimiser les effets d'absorption, les éléments légers ont été analysés sous une atmosphère d'hélium.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Concept nœud-papillon

La désorganisation [110] est à l'origine de l'exposition du personnel du laboratoire à un nombre significatif de risques, les risques variant en fonction du type d'activité, et des analyses pratiquées. Dans des laboratoires de plus petite taille la responsabilité de la sécurité peut être du ressort du responsable du laboratoire ou même du responsable qualité. Le terme organisation dans le contexte d'un modèle de gestion de la qualité est utilisé pour indiquer la gestion et la structure organisationnelle du laboratoire. L'organisation constitue un des points essentiels du système de la qualité et est intimement liée à tous les autres éléments.

Les laboratoires devraient avoir des procédures de qualité pour éviter et traiter les accidents et les urgences.

Le schéma ci-après (voir **Fig. III.03**), le concept nœud-papillon ou chaque chemin correspond à un scénario. Il a pour avantage d'être visuel et synthétique [111], [112], ce qui le rend compréhensible par tout le personnel du laboratoire. Sa lecture se fait chronologiquement, de gauche à droite, des causes, vers les effets.

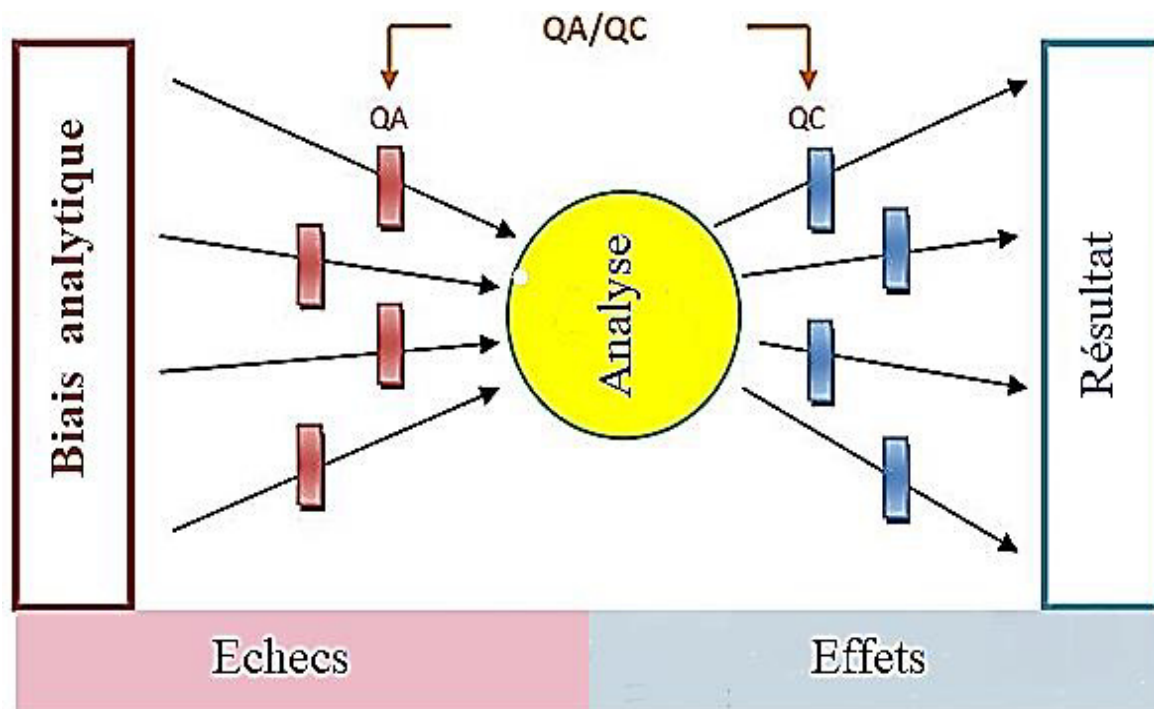


Fig. III.03. Approche en nœud- papillon (Bow-tie approach)

L'application de la méthode du « nœud-papillon » a pour objectif la constitution d'une équipe pluridisciplinaire ayant les connaissances et les compétences techniques requises à une telle méthode d'analyse par les outils suivants :

Arbre de défaillances et d'effets : l'identification des défaillances, pouvant potentiellement avoir des effets majeurs sur le processus d'analyse (voir **Fig. III.04**).

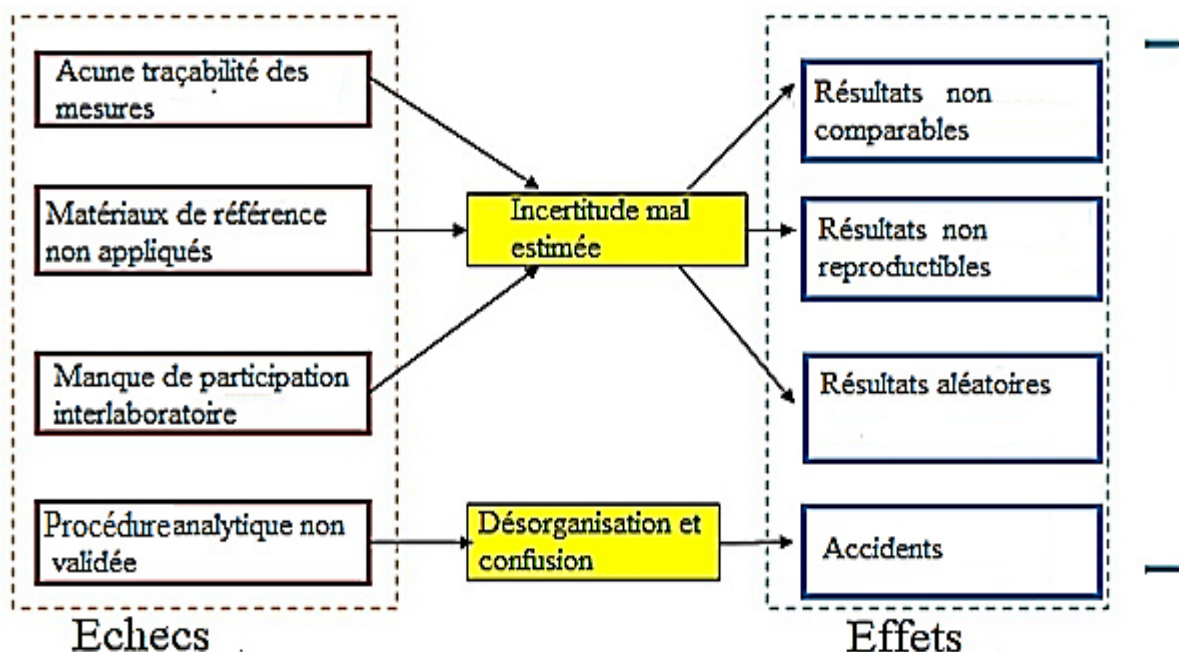


Fig. III.04. Arbre des défaillances et des effets

Matrice de criticité : l'analyse et qualification des défaillances, selon leurs z-score et u-score. Les analytes sont classés selon une grille d'évaluation.

III.3.2. Concept QA/QC

Dans le cadre d'une démarche expérimentale rigoureuse et afin de certifier la validité d'une technique d'analyse, il est fondamental d'établir un diagnostic de haute qualité permettant de fournir un résultat précis, fiable, correctement interprété et dans les délais impartis. Cette exigence de qualité repose sur l'intégration harmonieuse de l'Assurance Qualité (AQ) et du Contrôle Qualité (CQ).

L'Assurance Qualité (AQ) constitue l'ensemble des programmes, procédures et protocoles mis en place pour garantir que le résultat final rapporté est correct. Elle se caractérise par un processus proactif, une approche basée sur le processus et une focalisation sur la prévention des défauts. Elle permet ainsi de gérer la qualité tout au long des étapes expérimentales, en réduisant les risques d'erreurs systématiques et en assurant la fiabilité des méthodes utilisées [113] [114].

Le Contrôle Qualité (CQ), quant à lui, regroupe les mesures spécifiques intégrées à chaque essai pour vérifier la validité des tests réalisés. Il s'agit d'un processus réactif, basé sur l'identification des défauts, centré sur le produit final et visant à confirmer la conformité des résultats aux critères établis. Le CQ vérifie la qualité en détectant d'éventuelles dérives ou anomalies, assurant ainsi la précision et la reproductibilité des analyses [115][116].

En combinant ces deux approches complémentaires, il est possible de garantir la qualité des diagnostics et des résultats expérimentaux, tout en répondant aux exigences des normes et standards scientifiques en vigueur [117] .

La procédure d'assurance qualité (QA) adoptée par le LPEN (Ex FUNDAPL) est basée sur la traçabilité et l'incertitude. Afin de répondre à ces exigences, les résultats des mesures doivent être obtenus par l'utilisation de matériaux de référence et la participation à diverses comparaisons inter-laboratoires, Quant, au système de contrôle qualité (QC) pour obtenir les mesures de qualité souhaitée des critères doivent être présents tel que : la connaissance professionnelle adéquate du personnel employé, l'étalonnage correct des équipements de laboratoire, des bonnes pratiques de laboratoire et les procédures normalisées. Le système de contrôle qualité adoptée par le FUNDAPL afin d'obtenir les mesures de qualité souhaitée a pu rassembler tous les critères cités ci-dessus [7].

Le tableau **III.01** montre les résultats traités par le laboratoire FUNDAPL, regroupés par rapport aux analytes et comparés aux valeurs attribuées à l'analyte. Les valeurs des scores z et u et relatif bias RB ont été calculées.

Tab. III.01. Le résultats FUNDAPL, les valeurs attribuées aux analytes, les valeurs cibles des écarts types, les valeurs de consensus et les paramètres QA/QC

Valeurs de mesure des analytes					Les valeurs assignées des analytes, les valeurs cibles des écarts-types et les valeurs de				Paramètres			
Analyte	Unité	Resultat	STD	Limite de Détection.	Valeur assignée de l'analyte XA	Valeur cible de l'écart-type, σ_A	Valeur de consensus de	Valeur de consensus de la	z-score	u-score	Relatif Bias (%)	Standard Deviation Index
Si	pourcent	8.016	0.060	0.004	10.610	0.297	11.11	0.68	-8,734	8,561	-24,449	-6,500
S	mg/kg	3210.500	21.560	14.260	2930	141	2801	183	1,989	1,967	9,573	-2,380
Cl	mg/kg	1658.610	122.690	12.390	1426	76.464	1228	96.47	3,042	1,609	16,312	-3,815

Pb	Sr	Zn	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	V	Ti	K
mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	pourcent	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	pourcent
632.940	141.020	1410.780	1403.220	290.380	4.495	484.370	454.440	102.300	2056.220	0.860
21.310	11.210	37.730	20.230	13.110	0.033	16.980	10.120	26.000	128.120	0.039
19.990	25.940	13.250	15.250	11.980	0.002	13.080	13.280	15.120	65.860	0.0150
660	130	1759	1450	243	5.080	558	412	94.500	2600	0.979
39.740	9.996	91.387	77.555	17.006	0.159	34.458	26.631	7.624	127	0.039
654	74.52	1636	1240	171	5.09	550	336	90.47	2381	0.94
57.7	15.74	131	116	21.08	0.09	57.81	34.65	12.95	163	0.05
-0,681	1,102	-3,810	-0,603	2,786	-3,679	-2,137	1,594	1,023	-4,282	-3,051
0,600	0,734	3,522	0,584	2,207	3,602	1,917	1,490	0,288	3,014	2,158
-4,100	8,477	-19,796	-3,226	19,498	-11,516	-13,195	10,301	8,254	-20,915	-12,155
-0,403	1,225	2,411	1,533	-0,469	2,248	-1,274	-2,658	0,602	-3,336	0,700

III.3.3. Identification de la nature du filtre d'air

La membrane en polycarbonate est largement utilisée dans les filtres à air en raison de ses propriétés physiques et chimiques spécifiques, qui la rendent particulièrement adaptée à

la capture des particules fines et des aérosols. Cette membrane est constituée de polymère de formule chimique inconnue qu'on peut confirmer par l'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX).

L'examen approfondi au MEB/EDX a permis d'explorer la structure poreuse et d'identifier le type de filtre de polycarbonate en mesurant le diamètre des pores. Pour s'assurer de la nature du filtre vierge de polycarbonate ($C_{16}H_{14}O_3$) et de sa densité, nous avons procédé à une analyse EDX et MEB. Le spectre X (voir **Figure. III.05. a**) montre la présence du carbone et de l'oxygène avec des proportions massique respectives de 76 % et 14 %, soit 16 atomes de carbone et 3 atomes d'oxygène, le reste 5% correspond aux atomes de l'hydrogène.

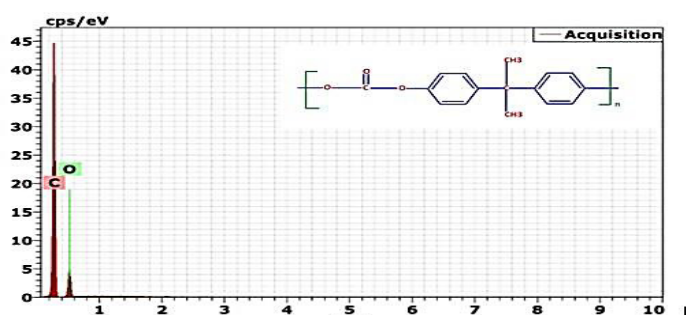
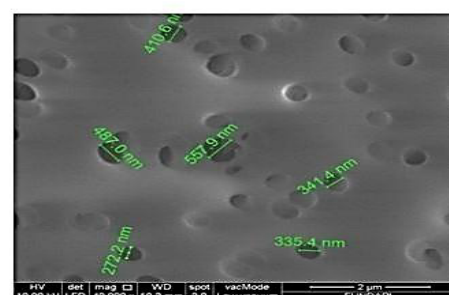


Fig. III.05. a) Spectre EDX de la membrane de Polycarbonate.



b) Coupe Vue de plan d'une membrane mésoporeuse de polycarbonate.

Les pores en noir sont de section circulaire et relativement monodisperses (par rapport au niveau du diamètre) observée au microscope à balayage électronique MEB de type QUANTA 650 FUNDAPL (Voir l'**annexe 03**).

Dans le but de montrer comment est faite la structure de la membrane et pour savoir comment elle arrive à accumuler des aérosols, nous avons procédé à des explorations structurales à l'aide du MEB.

La membrane montre une morphologie particulièrement désordonnée et révèle la présence des nanopores (diamètre moyen : 400 nm) correspondant à une densité de 1.37 g/cm^3 (voir **Fig. III.05. b**).

III.3.4. Valeur attribuée et déviation standard cible

Les valeurs affectées X_A ont été définies par le laboratoire de l'AIEA en deux étapes. Pour une première évaluation, les valeurs de référence fournies par le fournisseur du matériel, établies par une enquête inter-laboratoires indépendante, en tant qu'évaluation préliminaire incluse dans le certificat de participation. En deuxième étape et après avoir reçu les résultats de tous les participants, une évaluation de leur distribution de densité a été

effectuée. Pour chaque analyte, une valeur cible de l'écart-type a été attribuée en utilisant une fonction *Horwitz* comme proposé dans la référence [118] :

$$H_A = \begin{cases} 0,22 X_A & X_A < 1,2 \cdot 10^{-7} \\ 0,02 (X_A)^{0,8495} & 1,2 \cdot 10^{-7} \leq X_A \leq 0,138 \\ 0,01 \sqrt{X_A} & X_A > 0,138 \end{cases} \quad (3.1)$$

Dans Eqn. (4.1) la valeur assignée de l'analyte, X_A , est exprimée en fraction massique. La valeur cible de l'écart type, σ_A est liée à H_A par un facteur k :

$$\sigma_A = k H_A, \quad k = 0,5, 1,0, 1,5 \quad (3.2)$$

En fonction de la valeur du facteur k , la valeur cible de l'écart-type est reconnue comme adaptée à l'usage à trois niveaux d'incertitude :

$k = 0,5$ - approprié pour une analyse de haute précision ;

$k = 1,0$ - approprié pour une analyse de routine bien établie ;

$k = 1,5$ - satisfaisant pour les tâches analytiques courantes.

III.3.5. Paramètres QA/QC

Les concentrations rapportées d'analytes ont été comparées avec les valeurs attribuées en utilisant l'analyse z-score. Pour chaque résultat, un z-score a été calculé [104]:

$$z = \frac{x - X_A}{\sigma_A} \quad (3.3)$$

Le terme «x» désigne la fraction massique rapportée de l'analyte.

L'avis au laboratoire est que, indépendamment de la plage adaptée à l'usage choisi par le laboratoire, tout score z pour un élément en dehors de la plage $-2 \leq z \leq 2$ doit être examiné par l'analyste et à toutes les étapes de l'analyse. Procédure vérifiée pour identifier la ou les sources du biais analytique pour les éléments : Mn, Ni, Si, Cl, K, Ti, Fe et Zn (voir **Tableau. III.02**).

Tab. III.02. Appréciation des valeurs z-score.

z-score	limite de décision	élément
$ z \leq 2$	un résultat satisfaisant	S, V, Cr, Cu, Sr, Pb
$2 < z < 3$	le résultat est considéré comme douteux	Mn, Ni
$ z \geq 3$	le résultat est considéré comme insatisfaisant	Si, Cl, K, Ti, Fe, Zn

Les résultats rapportés étaient accompagnés de l'estimation standard de l'incertitude faite par le participant. Les valeurs ont été utilisées pour calculer les u- scores [104] (voir **Tableau. III.03**) :

$$u = \frac{|x - X_A|}{\sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_x^2}} \quad (3.4)$$

Tab. III.03. Appréciation des valeurs u-score.

u-score	Limite de décision	élément
$u \leq 1,64$	le résultat rapporté ne diffère pas de la valeur assignée	Cl, V, Cr, Cu, Sr, Pb
$1,64 < u \leq 1,95$	le résultat rapporté ne diffère probablement pas de la valeur assignée	Mn
$1,95 < u \leq 2,58$	il n'est pas clair si les valeurs rapportées sont différents de la valeur assignée	S, K, Ni
$2,58 < u \leq 3,29$	le résultat rapporté est probablement différent de la valeur assignée	Ti
$3,29 < u$	le résultat rapporté diffère de la valeur assignée	Si, Fe, Zn

Le symbole ' σ_x ' indique l'incertitude standard du résultat soumis x. Si les hypothèses sur X_A et σ_A et sur la normalité des distributions sous-jacentes sont correctes et que l'estimation en laboratoire de σ_x prend en compte toutes les sources importantes d'incertitude, les u-scores auraient une distribution normale tronquée avec variance unitaire. Dans un système analytique bien comporté, seulement 0,1% des scores u se situeraient en dehors de la plage $u < 3,29$. Par conséquent, les limites de décision suivantes pour les scores u ont été établies :

Les u-scores sont particulièrement utiles pour décider si les critères de laboratoire adaptés à l'usage sont remplis. En comparant l'équation. (3.4) et Eqn. (3.5) on peut remarquer que pour les valeurs correspondantes d'u-score et z-score l'inégalité suivante est toujours remplie :

$$u \leq |z| \quad (3.5)$$

Cela implique que si le score u est supérieur à 3,29, la limite de décision pour le score z correspondant est également déclenchée et le laboratoire doit vérifier la procédure analytique et revoir l'estimation du budget d'incertitude. Si le score u reste inférieur à la valeur de 1,64 et que la limite de décision du score z est déclenchée ($|z| > 3$), le laboratoire doit réévaluer son statut d'ajustement, cas du chlore.

Le diagramme combiné des scores z et u pour le laboratoire FUNDAPL (voir **Fig. III.06.**) montre que les résultats de mesure des concentrations des éléments Si, Fe, Zn sont insatisfaisants et différent des valeurs assignées ($|z| \geq 3$ et $u > 3,29$). Pour le K, il n'est pas

clair si les valeurs rapportées sont différentes de la valeur assignée, celles du Ti sont probablement différentes de la valeur assignée ($|z| \geq 3$).

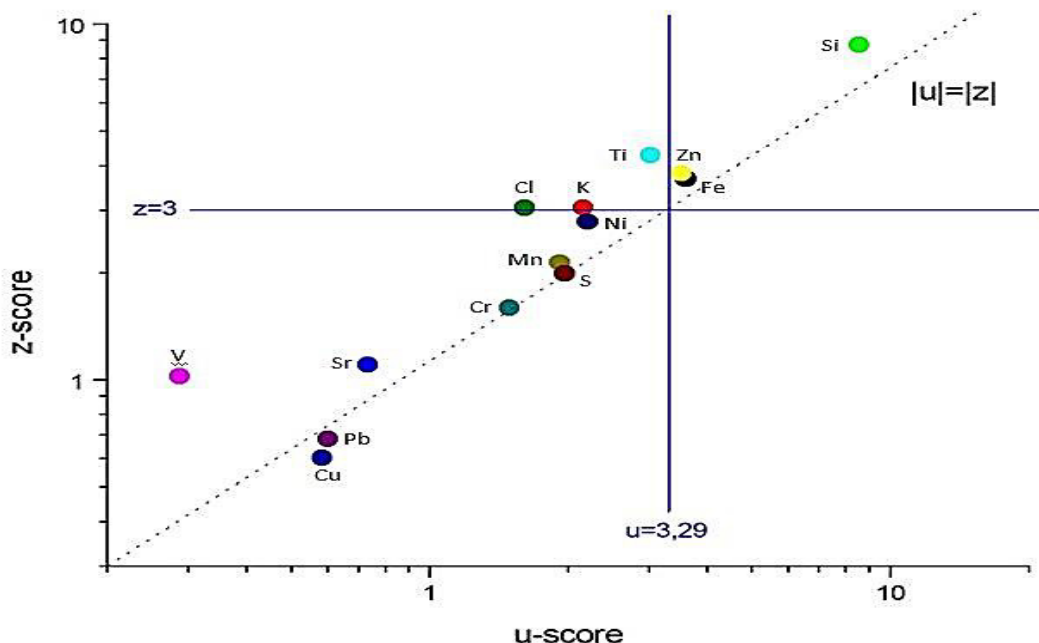


Fig. III.06. Graphiques combinés des scores z et u pour le laboratoire.

Le biais est la quantification du défaut de justesse, qui est la différence entre la moyenne expérimentale de la série de mesures et la valeur de référence (valeur attribuée). C'est une valeur algébrique, exprimée dans le même système d'unité que le mesurande. Il est aussi possible d'exprimer le Relatif Biais (RB) par l'expression suivante [104] :

$$RB = \frac{x - X_A}{X_A} \times 100 \quad (3.6)$$

Le biais quantifie l'erreur systématique globale qui peut, elle-même, avoir plusieurs composantes. Le Biais est une qualité de la procédure de mesure, de l'appareil de mesure ou du système de mesure. Plus ce biais relatif est faible en valeur absolue plus les valeurs de mesures sont considérées comme de bonne qualité.

On observe sur la **Fig. III.07**, que les faibles valeurs du biais relatif, par ordre croissant, varient en valeurs absolues entre 3,23 % et 10,30% pour les éléments Cu, Pb, V, Sr, S et Cr, le reste des analytes, un réexamen de la justesse est nécessaire.

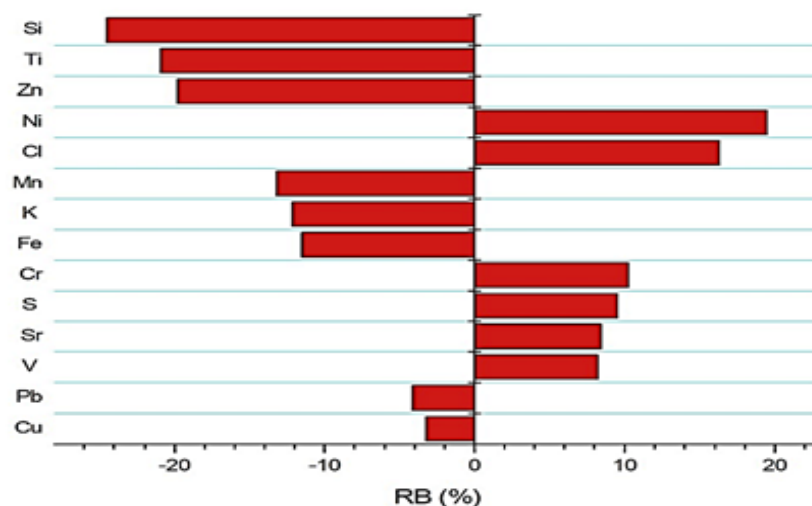


Fig. III.07. Distribution du relatif bias (RB) pour le laboratoire.

La performance a été analysée aussi en termes de SDI (Standard Deviation Index), calculé comme suit [119] :

$$SDI = \frac{x - X_A}{\sigma_c} \quad (3.7)$$

Les résultats des éléments V, Cr, Cu, Pb, Sr sont acceptables ($SDI < 1,25$), aussi pour celles du K, Zn, Mn, Ni, S, Cl, cependant, une étude du système d'essai peut être nécessaire ($SDI : 1,25 - 3$), pour le reste des éléments Fe, Si, Ti, un examen du système de test est recommandé.

Le **Tableau III.04**, résume l'évaluation critique de la performance du FUNDAPL.

Tab. III.04. Matrice de criticité.



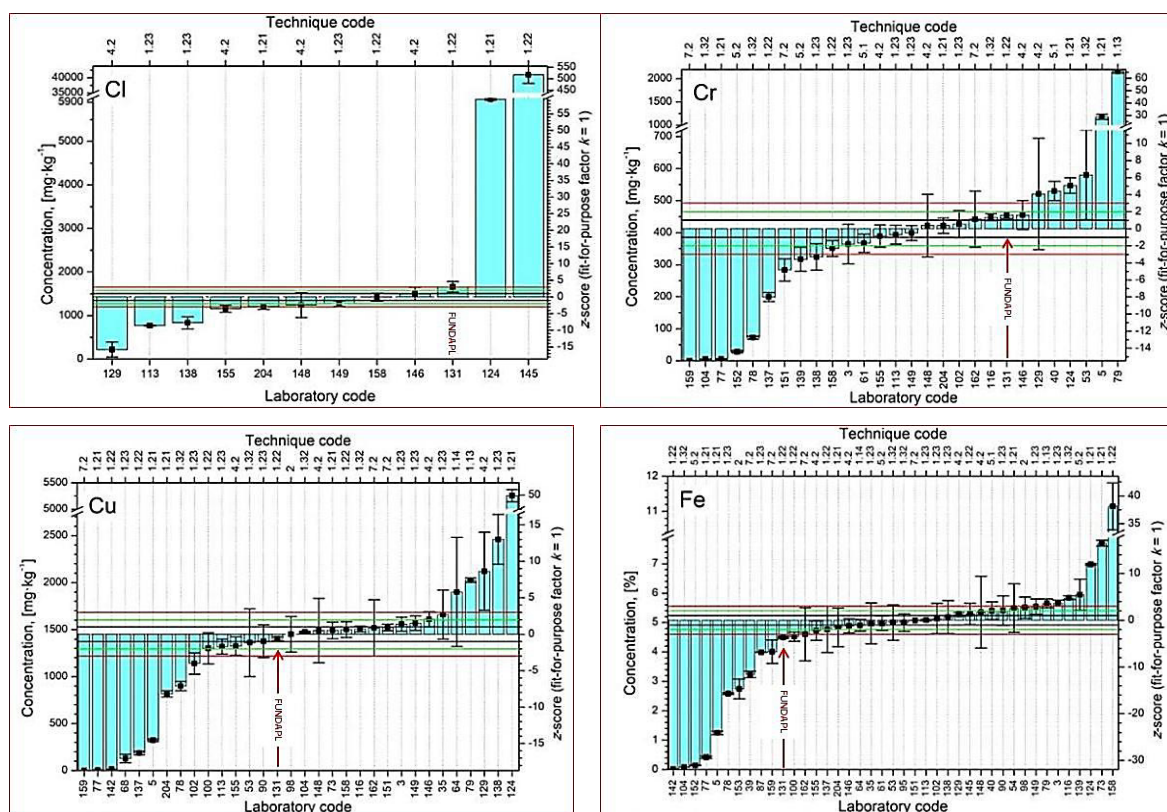
u-score	$u \leq 1,64$	$1,64 < u \leq 1,95$	$1,95 < u \leq 2,58$	$2,58 < u \leq 3.29$	$3.29 < u$						
z-score											
$ z \geq 3$	Cl		K	Ti	Si, Fe, Zn						
$2 < z < 3$		Mn	Ni								
$ z \leq 2$	V, Cr, Cu, Sr, Pb		S								
	<table><tr><td></td><td>Satisfaisant</td></tr><tr><td></td><td>Douteux</td></tr><tr><td></td><td>Insatisfaisant</td></tr></table>						Satisfaisant		Douteux		Insatisfaisant
	Satisfaisant										
	Douteux										
	Insatisfaisant										

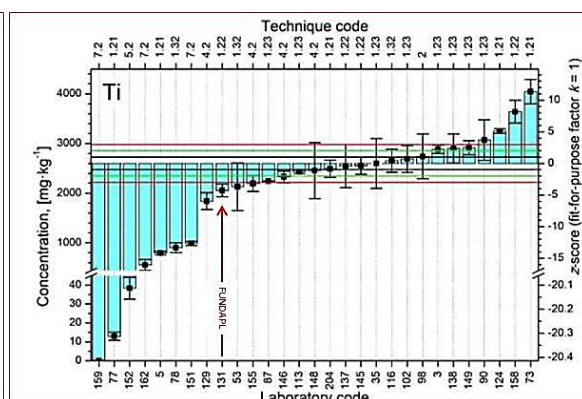
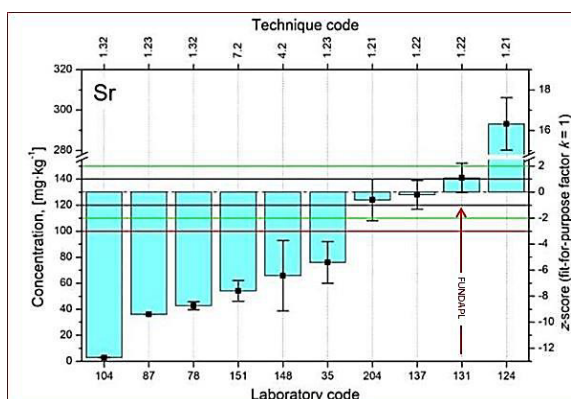
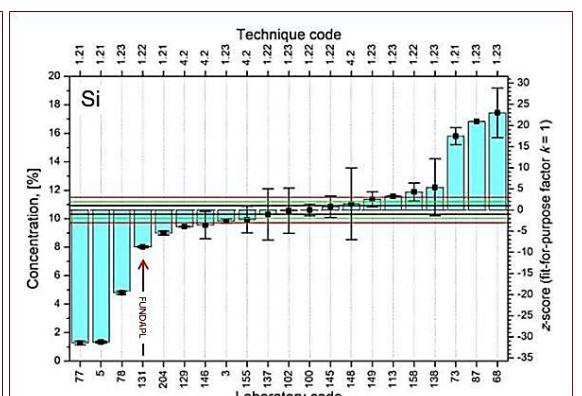
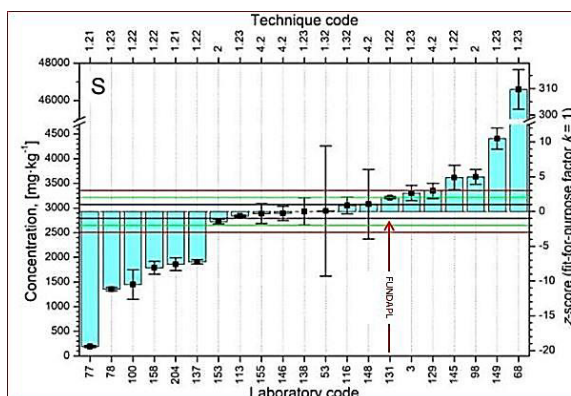
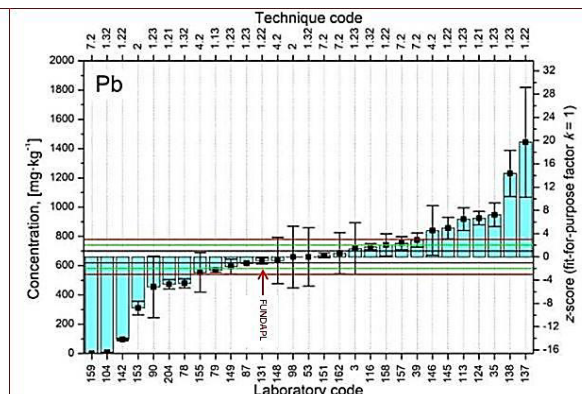
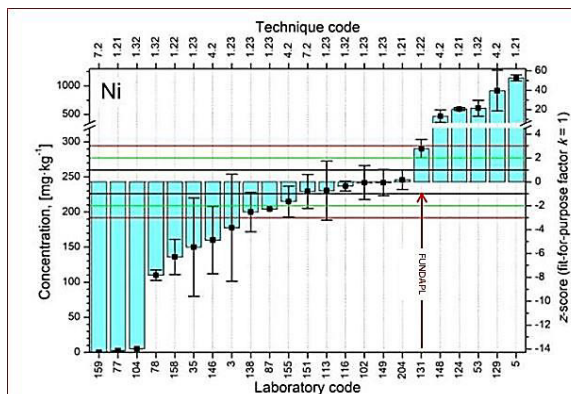
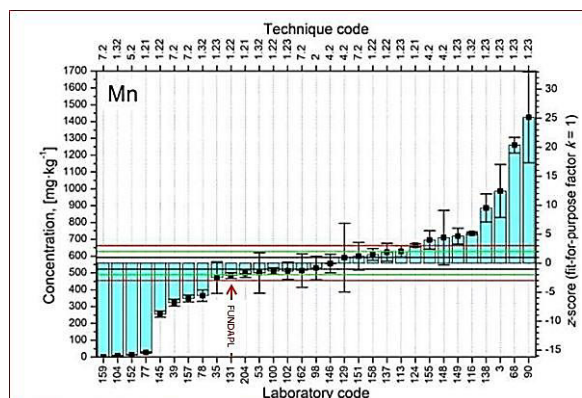
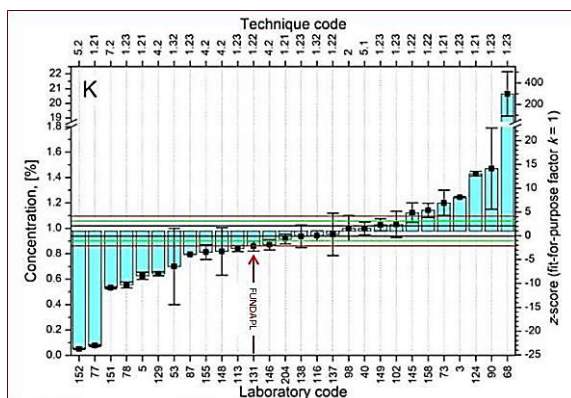
Le laboratoire doit réévaluer et réexaminer son statut d'ajustement pour le résultat du K, Ti, Si, Fe et Zn et moins pour le, Cl, S, Ni et Mn. Les résultats des analytes V, Cr, Cu, Sr, Pb sont satisfaisant et ne diffèrent pas de la valeur assignée.

III.3.6. Valeurs consensuelles

La **Fig. III.08**. Montre les z-scores et les concentrations pour chaque analytes (V, Cr, Cu, Sr, Pb, S, Mn, Ni, Cl K, Ti, Si Fe, Zn), pour chaque laboratoire participant comparés par rapport aux valeurs consensuelles. Le code 131 a été attribué au laboratoire FUNDAPL.

La performance globale des laboratoires participants a été exécutée par le traitement statistique des résultats soumis et les valeurs consensuelles ont été calculées. La présence de valeurs aberrantes a été testée à l'aide d'un ensemble de tests de rejet de valeurs aberrantes : Coefficients de kurtosis et d'asymétrie[120] , Test de Veglia [121], [122] , Test de Dixon [123] et Test de rejet de valeurs aberrantes proposé dans[120],[124],114] ont été exécuté par le laboratoire de l'AIEA.





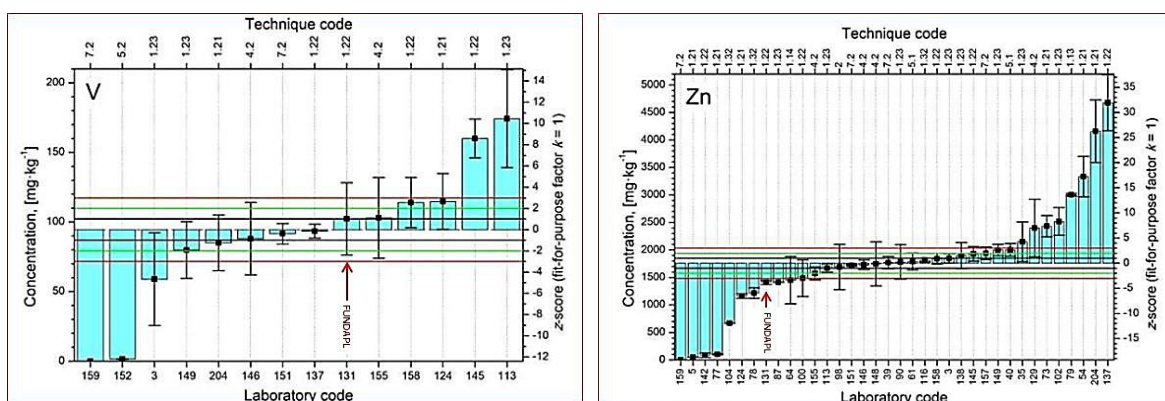


Fig. III.08. Distributions des z scores pour l'analyte : V, Cr, Cu, Sr, Pb, S, Mn, Ni, Cl K, Ti, Si Fe, Zn

A travers cette étude d'évaluation de notre laboratoire, nous avons identifié certains des déséquilibres qui existent au sein du laboratoire, et ils sont précisés dans le tableau suivant :

Tab. III.05. Problèmes recensés et améliorations entreprises au FUNDAPL

Carences et problèmes recensés	Actions entreprises
1/- L'absence de traçabilité de la pureté, de l'approvisionnement, du stockage et de l'utilisation des produits chimiques. 2/- L'absence d'un aperçu complet des sources d'erreur et des variables critiques. 3/- Centralisation des décisions. 4/- Certains des principes d'assurance et de gestion de la qualité à mettre en œuvre étaient dans un ordre aléatoire. 5/- Non-comparabilité des résultats analytiques due au fait des étalonnages manquants, insuffisants ou incompétences.	1/- Le contrôle approfondi de la qualité des produits chimiques, des réactifs et des étalons, y compris les solutions préparées au laboratoire. 2/- Utilisation d'un système de codage sans ambiguïté pour les échantillons, fichiers, documents, contrôle indépendant des calculs faits par l'analyste, participation aux comparaisons de laboratoire. 3/- Délégation des tâches. 4/- Des cartes de contrôle graphiques peuvent être développées comme un outil puissant pour surveiller les tendances et trouver les sources d'erreur. 5/- Le laboratoire doit démontrer par les bonnes pratiques que la méthode est «adaptée à l'usage» avant d'introduire le test de routine

6/- L'incertitude de mesure basée sur des concepts, différemment de ce qui est traditionnel dans de nombreux laboratoires depuis longtemps. 7/- La culture de la qualité manquante. 8/- Dans de nombreux cas, le client n'a pas la capacité technique et scientifique pour inspecter personnellement les « preuves objectives » du laboratoire concernant la qualité des résultats. 9/- Souvent l'approche de gestion de la qualité est trop formelle implique la restriction de la liberté et le progrès scientifiques et augmente la bureaucratie. 10/- Une bonne planification est souvent négligée. 11/- Il est constaté l'inexistence de la gestion de l'assurance qualité dans les laboratoires dans la formation des étudiants à l'université. 12/- Un programme d'assurance de la qualité échoue lorsque la direction du laboratoire est «trop occupée» pour s'impliquer ou lorsque les règles strictes sont abandonnées et le maillon le plus faible est peut-être sous-estimé dans la mise en œuvre de l'assurance qualité.	6/- Des contrôles supplémentaires sont recommandables pour une plus grande fiabilité et crédibilité du laboratoire auprès de ses clients. 7/- Exigence d'une atmosphère dans laquelle la question «Qui a fait cela?» est remplacée par «Que pouvons-nous faire pour éviter que cela ne se reproduise?». Admettre qu'une erreur a été commise est un grand changement culturel et social pour presque tout le monde. 8/- L'accréditation des laboratoires est l'une des clés internationalement acceptées pour dissiper cette méfiance. 9/- Les solutions consistent en deux styles de travail, à savoir. Un selon le système de qualité pour les travaux de routine et un avec moins de règles et de règlements pour la recherche. 10/- Rédaction d'un plan d'action avec des détails sur les besoins en temps, équipement, matériel, ressources humaines etc. 11/- Introduire dans le programme des facultés de chimie et physique des universités l'assurance qualité. 12/- Le maillon le plus faible doit être impliqué dans la mise en œuvre de l'assurance qualité. La direction devra être aussi disponible pour la mise en œuvre du processus QA/QC ainsi que les règles strictes doivent être maintenues.
--	--

III.4. Conclusion

La dernière décennie a vu d'énormes progrès dans l'instrumentation et l'informatique des techniques de microanalyses et en particulier la fluorescence X. Cette dernière par ses qualités établies, rapidité, non destructive et mobilisable, est considérée comme la technique la plus utilisée en industrie et dans le domaine de l'environnement pour les analyses des éléments majeurs et traces.

L'une des principales tendances de développement de l'analyse chimique est la détermination des analytes à des niveaux de détection toujours décroissants dans des échantillons aux matrices de plus en plus complexes. Ceci est extrêmement une tâche extrêmement difficile et compliquée donc elle pose un grand défi aux chimistes analytiques, et cela nécessite qu'une attention appropriée soit accordée à l'assurance et au contrôle de la qualité (QA / QC) des mesures obtenues.

Conscients du besoin de données analytiques fiables, l'application de la procédure QA/QC est devenue indispensable pour l'amélioration de la qualité des données analytiques produites et dans certain cas une responsabilité particulière au regard de la qualité dans le domaine du forensic (preuve matériel pour le juge), de la médecine (diagnostique) et de l'environnement (application des taxes). Dans le contexte économique, la procédure QA/QC est rentrée dans la culture japonaise [126]. Les laboratoires dotés des procédures de contrôle de la qualité les plus rigoureuses ont obtenu de bien meilleurs résultats dans le cadre du système d'assurance externe [127].

La validation des méthodes et le contrôle de la qualité nécessitent un investissement considérable en temps, en dévouement et en argent. Cet investissement est essentiel si la pratique de la chimie analytique doit conserver la confiance des organisations publiques et politiques et garantir qu'une prise de décision éclairée se déroule sur la base de données analytique fiable. Le concept nœud-papillon reste à développer dans le contexte QA/QC. En effet, la réduction des erreurs ayant un niveau de conséquence élevée sur l'analyse :

- ✓ En leur trouvant des solutions palliatives ou des barrières en amont relatives à l'assurance qualité (QA).
- ✓ Aussi, à mettre en place une étude de réduction des défaillances, par les barrières en aval relatives au Contrôle de la Qualité (QC), notamment sur les défaillances qualifiées « inacceptables ».
- ✓ L'analyse d'acceptabilité, prenant en compte les éventuelles barrières à déployer.
- ✓ Tant que le niveau du risque n'est pas considéré « acceptable », il faut renouveler l'étude de réduction des défaillances concernées.

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

IV.1. Introduction

Ce chapitre s'inscrit dans une étude multidisciplinaire visant à évaluer les performances analytiques de la méthode LPEN (Ex FUNDAPL) à travers des critères bien définis. Il se concentre sur l'analyse des pièces de monnaie anciennes grâce à la technique de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF). Cette technique non destructive permet de déterminer avec précision la composition élémentaire des échantillons, offrant ainsi des informations précieuses sur leur origine [128], leur authenticité et les matériaux utilisés dans leur fabrication .

L'objectif principal est de mettre en évidence les variations de composition des pièces de monnaie en fonction de leur époque, de leur région d'émission et de leur valeur nominale. À travers l'analyse des concentrations d'éléments majeurs, mineurs et traces (tels que Cu, Al, Fe, Ni, Zn, Cr, Mn, etc.), ce chapitre illustre la manière dont les alliages utilisés reflètent les contraintes économiques, les évolutions technologiques et les pratiques monétaires des différentes périodes historiques.

Les résultats obtenus sont discutés pour établir des corrélations entre la composition chimique des pièces et des facteurs tels que leur origine géographique, leur période de fabrication et leur valeur, tout en comparant les performances des techniques EDXRF et EDX dans ce contexte. Cette analyse permet de mieux comprendre les choix de matériaux dans la fabrication des pièces et leur évolution au fil du temps.

IV.2. Description et interprétation des résultats

Les résultats d'analyse avec EDXRF peuvent être utilisés pour identifier et quantifier les éléments présents dans la pièce de monnaie, ce qui peut être utile pour déterminer son authenticité ou son origine, et permettent d'identifier la composition élémentaire des pièces de monnaie, révélant des informations essentielles sur les matériaux utilisés dans leur fabrication. Les données fournies dans le tableau montrent des variations significatives dans la composition élémentaire des pièces de différentes époques, pays et différence monétaire.

Tab. IV.01. Les résultats d'analyse par EDXRF au niveau de laboratoire de LPEN (Ex FUNDAPL), les valeurs de concentrations des éléments en (%) pour l'échantillon des pièces de monnaie.

K	LLD(CI)	CI	LLD(S)	S	LLD(P)	P	LLD(Si)	Si	LLD(AI)	AI	Code	Les pièces de monnaie
INF LLD	0,00005	0,0034	0,0001	0,00175	0,00012	0,0062	0,00018	0,0047	0,00016	0,00133	1	1 EURO 2009
INF LLD	0,00181	0,1182	0,00449	0,1737	0,0056	0,4197	0,01628	0,5714	0,01	96,714	2	1 Cent Algérien 1964
INF LLD	0,00166	0,1139	0,00407	0,1636	0,0051	0,3541	0,01424	0,4292	0,01	97,081	3	2 Cent Algérien 1964
1,584	0,004	1,242	0,00694	0,5521	0,01	1,461	0,02	6,85	0,02	83,975	4	5 Cent Algérien 1974
1,946	0,003	1,125	0,00419	0,4901	0,00455	0,364	0,009	2,282	0,01	64,378	5	10 Cent Algérien 1984
0,0084	0,00009	0,01235	0,0001	0,0067	0,00012	0,0058	-	INF LLD	-	INF LLD	6	20 Cent Algérien 1972
INF LLD	0,00012	0,0417	0,00015	0,015	0,00015	0,006	0,00022	0,0139	-	INF LLD	7	1 Dinar Algérien 1972
0,00064	0,00011	0,0441	0,00013	0,0134	0,00013	0,0066	0,00019	0,0153	0,00025	0,0052	8	1 Dinar Algérien 1987
INF LLD	0,00041	0,0038	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	9	1 Dinar Algérien 2005
INF LLD	0,00009	0,0124	-	INF LLD	0,00012	0,0065	0,00011	0,0042	-	INF LLD	10	1 Cent Euro 2017
INF LLD	0,00004	0,0032	0,00007	0,002	0,00013	0,0064	0,00022	0,0063	0,0004	0,0668	B	20 Cent Franc 1975
INF LLD	0,00008	0,0038	0,00011	0,0038	0,00014	0,0069	0,00018	0,0139	0,00026	0,0058	C	25 Cent Franc 1904
0,2184	0,00339	0,8596	0,00403	0,2891	0,00443	0,2391	0,00834	0,3548	0,01	74,411	D	1 Franc 1959
0,5182	0,0028	0,499	0,00385	0,3111	0,00465	0,677	0,009	1,386	0,01	64,454	E	2 Francs 1950
0,2924	0,00196	0,6605	0,00229	0,264	0,0026	0,1014	0,0056	0,706	0,01	78,585	F	5 Francs 1947
INF LLD	0,00007	0,0103	0,00011	0,0043	0,00011	0,0063	0,00018	0,0069	0,00022	0,0033	G	20 Francs 1949
INF LLD	0,00007	0,0113	0,00011	0,0085	0,00011	0,0067	0,00017	0,0112	0,00023	0,0042	H	50 Francs 1949
INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,00015	0,0177	-	INF LLD	I	100 Francs 1952
INF LLD	0,00006	0,0049	0,00011	0,0026	0,00012	0,007	0,00019	0,056	0,00035	0,0619	J	50 Cent Euro 2002

LLD(Co)	Co	LLD(Fe)	Fe	LLD(Mn)	Mn	LLD(Cr)	Cr	LLD(V)	V	LLD(Ti)	Ti	LLD(Ca)	Ca	LLD(K)
-	INF LLD	0,00102	0,08797	0,00157	0,1894	0,00155	0,0023	-	INF LLD	-	INF LLD	0,00067	0,0166	-
-	INF LLD	0,00035	0,7377	0,00044	0,5714	0,00044	0,0218	0,00065	0,0149	0,00075	0,0415	0,0011	0,4972	-
-	INF LLD	0,00034	0,7891	0,00042	0,6086	0,00049	0,0809	0,00056	0,0096	0,00069	0,0348	0,00105	0,2387	-
-	INF LLD	0,0006	1,123	0,00062	0,2205	0,00066	0,0108	0,00049	0,0055	0,00124	0,0945	0,002	2,419	0,004
-	INF LLD	0,005	9,377	0,005	4,775	0,00379	0,0352	0,00175	0,0431	0,00412	0,8205	0,005	6,187	0,007
-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,00044	0,0016	0,00059	0,0506	0,00062
-	INF LLD	-	INF LLD	0,00142	0,214	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,00072	0,0279	-
0,00161	0,0155	0,00095	0,0809	0,00159	0,2767	0,0013	0,0014	-	INF LLD	0,00058	0,062	0,00067	0,0263	0,00067
-	INF LLD	0,004	70,15	0,00085	0,4841	0,005	23,91	0,0031	0,0511	-	INF LLD	-	INF LLD	-
-	INF LLD	0,00167	0,7136	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,00071	0,0377	-
-	INF LLD	0,00096	0,0636	0,00139	0,0206	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	-
0,0022	0,499	0,00175	0,57	0,00073	0,009	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,00087	0,0254	-
0,001	0,064	0,005	7,088	0,005	7,455	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,00369	0,7691	0,00422
-	INF LLD	0,005	7,337	0,005	6,713	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,004	1,122	0,00494
0,00046	0,0294	0,003	4,026	0,003	6,552	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,00239	0,7513	0,00322
0,00202	0,2103	0,00119	0,1207	0,00145	0,0315	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,0007	0,0163	-
0,0018	0,0528	0,00065	0,034	0,0014	0,0812	0,0001	0,0011	-	INF LLD	-	INF LLD	0,00065	0,03	-
0,00158	0,1094	0,0011	0,0844	0,00172	0,1677	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	-
-	INF LLD	0,00076	0,0388	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,00037	0,0183	-

LLD(Ga)	Ga	LLD(Pb)	Pb	LLD(Zn)	Zn	LLD(Cu)	Cu	LLD(Ni)	Ni
-	INF LLD	-	INF LLD	0,00091	0,09527	0,004	73,21	0,005	26,381
0,00016	0,0193	-	INF LLD	0,0002	0,0211	0,00029	0,0327	0,00041	0,0435
0,00015	0,0171	-	INF LLD	0,0002	0,0354	0,00031	0,0347	0,00042	0,0052
0,00029	0,025	-	INF LLD	0,00039	0,0762	0,00057	0,3405	0,00076	0,0146
0,00787	0,7173	-	INF LLD	0,009	2,592	0,01	4,388	0,01229	0,3034
-	INF LLD	-	INF LLD	0,003	15,025	0,005	77,485	0,005	1,741
-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,004	71,849	0,005	26,421
-	INF LLD	-	INF LLD	0,00081	0,0814	0,004	72,629	0,004	26,792
-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,00093	0,1047	-	INF LLD
-	INF LLD	-	INF LLD	-	INF LLD	0,003	95,8	-	INF LLD
-	INF LLD	-	INF LLD	0,0014	0,3139	0,004	96,897	0,005	2,554
-	INF LLD	-	INF LLD	0,00032	0,0259	0,00057	0,4282	0,003	98,35
0,008	1,244	0,0124	0,4453	0,009	1,405	0,01	2,878	0,01259	0,229
0,0085	0,968	0,0106	0,4279	0,01	3,845	0,01	8,646	0,0115	0,2471
0,00476	0,4577	0,00703	0,3988	0,00535	0,425	0,007	3,533	0,00784	0,1039
-	INF LLD	0,00129	0,107	0,0014	0,2079	0,004	73,913	0,005	25,458
-	INF LLD	-	INF LLD	0,00085	0,1092	0,004	81,952	0,004	17,698
-	INF LLD	-	INF LLD	0,0016	0,1871	0,005	76,315	0,006	22,921
-	INF LLD	-	INF LLD	0,002	4,223	0,004	95,137	0,00445	0,061

Avec :

« INF LLD » Est le Concentration de l'élément inférieure à la limite de detection "LLD"

Ces résultats peuvent inclure des données sur les éléments majeurs, mineurs et même les traces présents dans la pièce de monnaie. Ces informations sont recueillies en analysant les énergies caractéristiques des rayons X émis par les éléments constitutifs de la pièce.

La technique EDXRF, non destructive, permet de déterminer quantitativement la composition élémentaire de la pièce de monnaie. Elle est capable de détecter des éléments à des concentrations allant de quelques ppm jusqu'à 100 % et peut également mesurer l'épaisseur et la composition d'un film.

IV.2.1. Composition chimique par pièce

Les pièces analysées couvrent une large gamme de périodes et de zones géographiques (Algérie, France, zone Euro), et leur composition varie selon l'époque et le pays d'émission.

• **Pièces européennes modernes (Euro) :** Les pièces de 1 EURO (2009) et 1 Cent d'euro (2017) sont principalement composées de Cuivre (Cu) et de Zinc (Zn) comme suit :

- 1 EURO 2009 contient 73.21% de Cu, 26.38% de Zn et quelques traces de Mn, Cr.
- 1 Cent 2017 contient 95.8%, des traces de Cl, Mn, et d'autres éléments mineurs.

Ces compositions indiquent que les pièces européennes modernes utilisent des alliages à base de cuivre, souvent des cupronickels.

• **Pièces Algériennes :** Les pièces plus anciennes (1964-1987) contiennent une forte proportion d'Aluminium (Al), souvent mélangé à du Nickel (Ni) et du Zinc (Zn) :

- 1 Cent Algérien 1964 contient 96.71% d'Al, 0.73 % de Fe et traces de Cr, Mn, Si.
- 5 Cent Algérien 1974 contient 83,97% d'Al, 6,85 % de Si et des quantités significatives de Fe (1,12 %) et Mn (0,22%).

Nous notons également que ces pièces contiennent de petites quantités d'éléments des sels tels le chlore Cl, le potassium K et le calcium Ca, influencées par l'affectation de la corrosion due à des facteurs externes.

- Le dinar algérien de 1972 à 1987 possède les mêmes composants que les pièces françaises fabriquées en Algérie durant la période coloniale, comme le 20 francs français qui est constitué d'un alliage cuivre-nickel, et ce à cause de l'influence de la période coloniale sur la politique monétaire Algérienne.

Les pièces plus récentes montrent une transition vers des alliages plus complexes, alors 1 Dinar Algérien en 2005 est composé globalement par le Fer (70,15%) et le Chrome (23,91%), indiquant l'utilisation d'un acier inoxydable.

• **Pièces Françaises historiques :** Les pièces françaises montrent une plus grande diversité dans leurs alliages, reflétant les avancées technologiques et les besoins économiques de l'époque :

- 25 Cents Franc 1904 contient Ni (98,35 %), Fe (0,57 %) et des traces de Cu et Co.
 - 50 Francs 1949 contient Cu (81,952 %), Ni (17,698 %) et des traces de Zn, Fe et Mn.
- Il existe également une similitude entre les pièces de 20 Francs 1949, 100 Francs 1952 dont les principaux composants sont un alliage de cuivre et de nickel, Ces pièces utilisent un Cupronickel.
- 1 Franc 1959 contient Al (74,41 %), Cu (2,878 %), Mn (7,455 %), Fe (7,088 %), Zn (1,405 %) indiquant un alliage complexe (alliage d'aluminium).

IV.2.2. Classification selon la période

- **Période pré-Euro** : Avant les années 2000, les pièces Françaises et Algériennes sont principalement en alliages de cuivre (bronze, laiton) ou cupronickel, ou les alliages d'aluminium.
- **Période moderne (après 2000)** : Les pièces européennes montrent une utilisation généralisée d'alliages complexes optimisés pour la durabilité et le rendement économique. Les pièces Algériennes modernes privilégient l'acier inoxydable et les alliages de fer.

IV.3. Discussion des résultats

IV.3.1. Influence de l'origine et de la période sur la composition

- **Pièces algériennes** : Les pièces produites entre 1964 et 1987 contiennent une forte proportion d'aluminium, reflétant l'adoption d'alliages classiques utilisés à l'époque coloniale et postcoloniale. L'aluminium, allié et traité de manière appropriée, peut résister à la corrosion par l'eau, le sel et d'autres facteurs environnementaux, ainsi que par une large gamme d'autres agents chimiques et physiques [39].

À partir des années 1970, on observe une augmentation de l'utilisation de zinc et de fer dans les pièces de plus grande valeur (20 Centimes), probablement pour des raisons économiques.

La pièce de 1 Dinar (2005) montre une transition vers l'acier inoxydable (Fe, Cr), ce qui est cohérent avec les tendances mondiales visant à réduire les coûts de production.

- **Pièces françaises** : Les pièces françaises plus anciennes (début du XXe siècle) sont principalement en Aluminium pur ou en alliages simples (bronze).

Après la Seconde Guerre mondiale, les alliages deviennent plus complexes (cupronickel, laiton) pour répondre aux besoins d'une économie en reconstruction.

- **Pièces européennes modernes** : Les pièces modernes de l'Euro utilisent des alliages avancés comme le cupronickel et les bronzes d'aluminium, garantissant une meilleure résistance à la corrosion, une longue durée de vie et une sécurité accrue contre la contrefaçon.

IV.3.2. Corrélation entre la composition et la valeur nominale

Les pièces de plus petite valeur nominale (1 Cent, 5 Cent) contiennent généralement des alliages à base de Aluminium pur, car ces matériaux sont moins coûteux.

Les pièces de plus grande valeur (1 Euro, 1 Dinar) intègrent souvent des alliages plus complexes ou des matériaux résistants (acier inoxydable, cupronickel), reflétant leur importance dans les échanges économiques.

IV.3.3. Facteurs économiques et technologiques

Les évolutions des alliages reflètent les contraintes économiques : la hausse des prix des métaux comme le cuivre ou le nickel a conduit à l'adoption d'alliages moins coûteux (acier inoxydable, alliages de fer).

Les avancées technologiques ont permis l'introduction de matériaux résistants à la corrosion et aux manipulations frauduleuses (alliages à base de chrome, manganèse).

IV.3.4. Influence des Éléments Mineurs

Certains éléments mineurs, bien que présents en faibles proportions, jouent un rôle clé dans les propriétés des alliages :

- Nickel (Ni) : Présent dans plusieurs pièces (tel que, 26,792% dans le 1 Dinar algérien de 1987 et 25,458 dans le 20 Francs français de 1949), il améliore la résistance à la corrosion et confère une finition brillante.
- Zinc (Zn) : Utilisé dans les pièces en laiton, il améliore la résistance mécanique et la malléabilité, Comme 50 Cent Euro (4,223%).
- Chlore (Cl) ou Calcium (Ca) ou Potassium (K) : L'apparition des éléments de ces sels, notamment dans les pièces algériennes anciennes (par exemple dans le 10 Cent, 1,125% pour Cl et 1,946% pour K et 6,187% pour Ca), peut être liée à des traces de corrosion ou à des processus spécifiques de fabrication.

IV.3.5. Observations sur les Techniques de Fabrication

Les variations dans la composition chimique des pièces reflètent les avancées technologiques et les contraintes économiques des différentes périodes et régions :

- Les alliages d'aluminium utilisés dans les pièces algériennes des années 1960 à 1980 traduisent une volonté de réduire les coûts, bien que ces alliages soient moins résistants à l'usure.
- Les alliages de cuivre-nickel utilisés dans les pièces françaises et européennes démontrent une recherche accrue de durabilité et de résistance à la corrosion, essentiels pour les pièces en circulation prolongée.
- Les alliages à haute teneur en cuivre dans les pièces modernes en euro montrent un équilibre entre esthétique (couleur dorée ou rougeâtre) et coût de fabrication.

IV.4. Origine et historique des pièces de monnaie

IV.4.1. Pièces algériennes

Les premières émissions après l'indépendance (1964) ont largement conservé les standards des pièces coloniales françaises, avec des alliages simples.

Les pièces des années 1970-1980 montrent une diversification des alliages, reflétant l'industrialisation progressive de l'Algérie.

Les pièces des années 2000 adoptent des alliages modernes (acier inoxydable), indiquant une influence des pratiques mondiales [32].

IV.4.2. Pièces françaises

Les pièces du début du XXe siècle (1904) sont représentatives des alliages simples ou Aluminium, pur de l'époque.

Les pièces post-Seconde Guerre mondiale (1947-1959) montrent une transition vers des alliages plus complexes (alliages d'aluminium), reflétant les besoins économiques de la reconstruction.

IV.4.3. Pièces européennes

Les pièces de l'Euro (2002-2017) utilisent des alliages avancés pour garantir durabilité et sécurité, tout en respectant les normes de l'Union Européenne [41].

IV.5. Comparaison entre la technique EDXRF et EDX dans l'analyse

L'analyse des pièces de monnaie à l'aide des techniques EDXRF et EDX permet de déterminer leur composition élémentaire. Cependant, ces deux techniques présentent des différences notables en termes de précision, d'applications et de résultats.

IV.5.1. Présentation des résultats pour les deux techniques

Les deux techniques ont permis de détecter les éléments majeurs des alliages qui composent les pièces de monnaie. Nous faisons une comparaison des résultats obtenus pour plusieurs pièces.

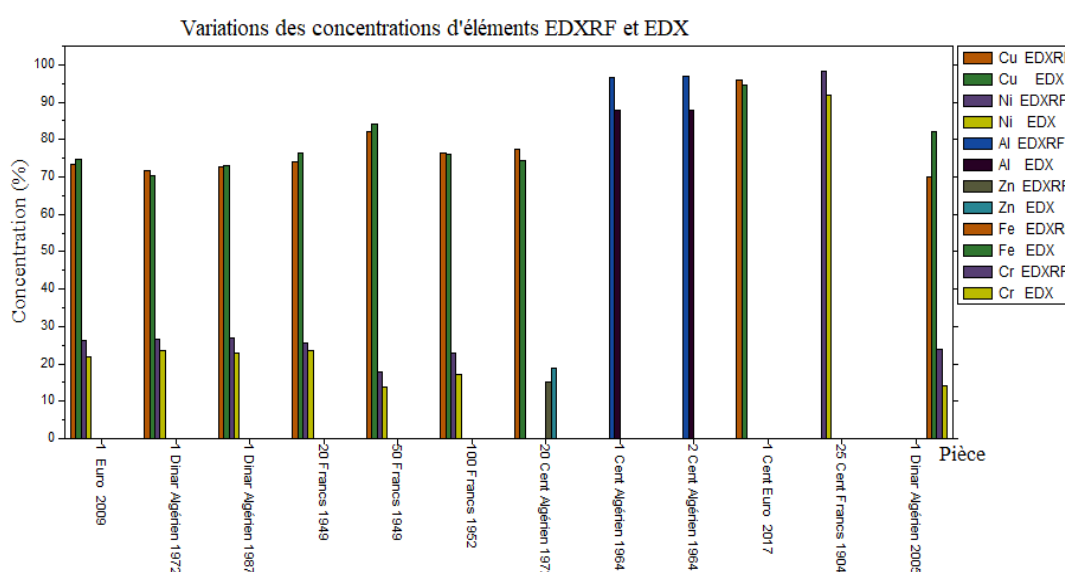


Fig. IV.01. Comparaison entre les éléments majeurs dans les pièces de monnaie par les deux techniques EDXRF et EDX.

IV.5.2. Analyse comparative des résultats

a. Similitudes :

- **Détection des éléments majeurs :** Les deux techniques détectent correctement les éléments majeurs présents dans les alliages, comme le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn), l'aluminium (Al), et le fer (Fe). Les proportions globales des éléments restent similaires entre les deux techniques, avec des variations mineures.
- **Identification des alliages :** Les deux techniques permettent de confirmer les principaux types d'alliages utilisés comme le Cuivre-Nickel (Cu-Ni) pour les pièces européennes et certaines pièces algériennes, Aluminium (Al) pour les pièces algériennes de faible valeur nominale, et quelques pièces françaises.

b. Différences :

- **Précision des pourcentages**

Les résultats de l'EDXRF montrent une précision plus fine dans les pourcentages des éléments, par exemple : 1 EURO 2009 : EDXRF indique Cu (73,21 %) et Ni (26,381 %), tandis que l'EDX donne Cu (74,73 %) et Ni (21,75 %), Par rapport aux valeurs de référence.

Les résultats de l'EDX montrent souvent une surestimation ou une sous-estimation des concentrations, probablement en raison de la méthode d'analyse plus localisée (ponctuelle).

- **Sensibilité aux éléments légers :**

EDXRF est moins sensible pour détecter les éléments légers (comme l'aluminium ou le silicium), surtout à faible concentration, tandis que l'EDX peut mieux les quantifier.

- **Résolution spatiale :**

L'EDX analyse une petite zone spécifique de l'échantillon (analyse ponctuelle), ce qui peut expliquer les variations dans les pourcentages en fonction de l'hétérogénéité de l'alliage.

L'EDXRF, quant à elle, effectue une analyse sur une surface plus large, donnant une vue d'ensemble plus homogène de la composition.

- **Détection des traces :**

L'EDXRF est plus efficace pour détecter les éléments en traces (comme le fer, le manganèse ou le chrome) grâce à sa grande sensibilité, tel que 1 Dinar Algérien 2005–EDXRF détecte Cr (23,91%), alors que l'EDX mesure Cr (13,98%), avec une différence notable.

Tab. IV.02. Les avantages et limites des deux techniques.

Critère	EDXRF	EDX
Principe	Analyse par fluorescence X générée par des rayons X	Analyse par interaction des électrons avec la matière
Zone analysée	Large surface (homogène)	Zone ponctuelle (micro niveau)
Sensibilité	Plus adaptée pour les éléments lourds (Cu, Ni, Fe, Zn)	Plus sensible aux éléments légers (Al, Si, Mg)
Précision	Résultats plus homogènes sur la composition globale	Résultats dépendants des zones spécifiques analysées
Trace d'éléments	Bonne détection des éléments en traces (Mn, Cr, Zn)	Moins sensible pour les éléments en traces
Application	Idéale pour une analyse rapide et globale d'un échantillon	Idéale pour les analyses localisées et la caractérisation des phases
Non-destructivité	Entièrement non destructif	Peut endommager légèrement la surface (surtout si faisceau prolongé)

IV.5.3. Complémentarité des deux techniques

1. EDXRF

- Mesure non destructive et analyse les éléments dans une plus grande profondeur.
- Idéale pour une analyse globale des matériaux.
- Les valeurs peuvent inclure des couches internes, ce qui est utile pour les alliages homogènes.

2. EDX

- Analyse superficielle, avec une meilleure résolution spatiale.
- Sensible aux phénomènes de surface (oxydation, usure, contamination).
- Idéale pour des études localisées de microstructures.

Nous concluons donc :

- Les écarts observés entre EDXRF et EDX sont principalement dus aux différences de profondeur d'analyse et à la sensibilité aux conditions de surface.
- EDXRF est plus approprié pour une vue d'ensemble des matériaux, tandis que EDX donne des informations détaillées sur la composition de la surface.
- Les pièces montrent des matériaux souvent hétérogènes ou altérés en surface, d'où l'importance de combiner ces deux méthodes pour une analyse complète et fiable.

IV.6. Validation le résultat

Cette démarche permet de vérifier la précision des mesures en comparant les résultats expérimentaux à des valeurs de référence mentionnées dans l'article scientifique. C'est une étape clé dans une étude expérimentale pour garantir la validité des résultats. Par conséquent, nous suivons l'approche suivante :

- Contexte : L'étude concerne les pièces de la zone euro. Les concentrations des éléments chimiques présents dans ces pièces sont mesurées en laboratoire FANDAPL.
- Méthode utilisée : La technique utilisée pour ces mesures est EDXRF, une méthode analytique permettant de déterminer la composition chimique d'un matériau.
- Objectif : L'objectif est de s'assurer que les concentrations obtenues par cette technique en laboratoire sont exactes.
- Validation des résultats : Les valeurs mesurées sont confrontées aux valeurs de référence issues d'une publication scientifique. Ces références servent de base de comparaison pour évaluer la précision et la fiabilité des résultats expérimentaux obtenus.

IV.6.1. Comparaison directe

Nous avons comparé les valeurs obtenues expérimentalement avec les valeurs de référence des pièces de la zone euro :

Tab. IV.03. Comparaison des valeurs de concentration expérimentales et de référence pour les pièces de la zone d'euro [129] .

Pièce	Cu (%)	Ni (%)	Zn (%)	Fe (%)	Particularités
1 Cent (référence)	100	-	-	-	Forte teneur en cuivre.
1 Cent (expérimentale)	95,8	~0	~0	0,7136	
Relatif Bias(%)	-4 ,2	-	-	-	
50 Cent (référence)	89	-	5	-	Or nordique.
50 Cent (expérimentale)	95,137	0,061	4,223	0,0388	
Relatif Bias(%)	6 ,895	-	-15,54	-	
1 Euro (référence)	75	25	-	-	Alliage cupronickel (Cu-Ni).
1 Euro (expérimentale)	73,21	26,381	0,09527	0,08797	
Relatif Bias(%)	-2, 386	5,524	-	-	

Les courbes présentées dans la figure suivante peuvent être tracées :

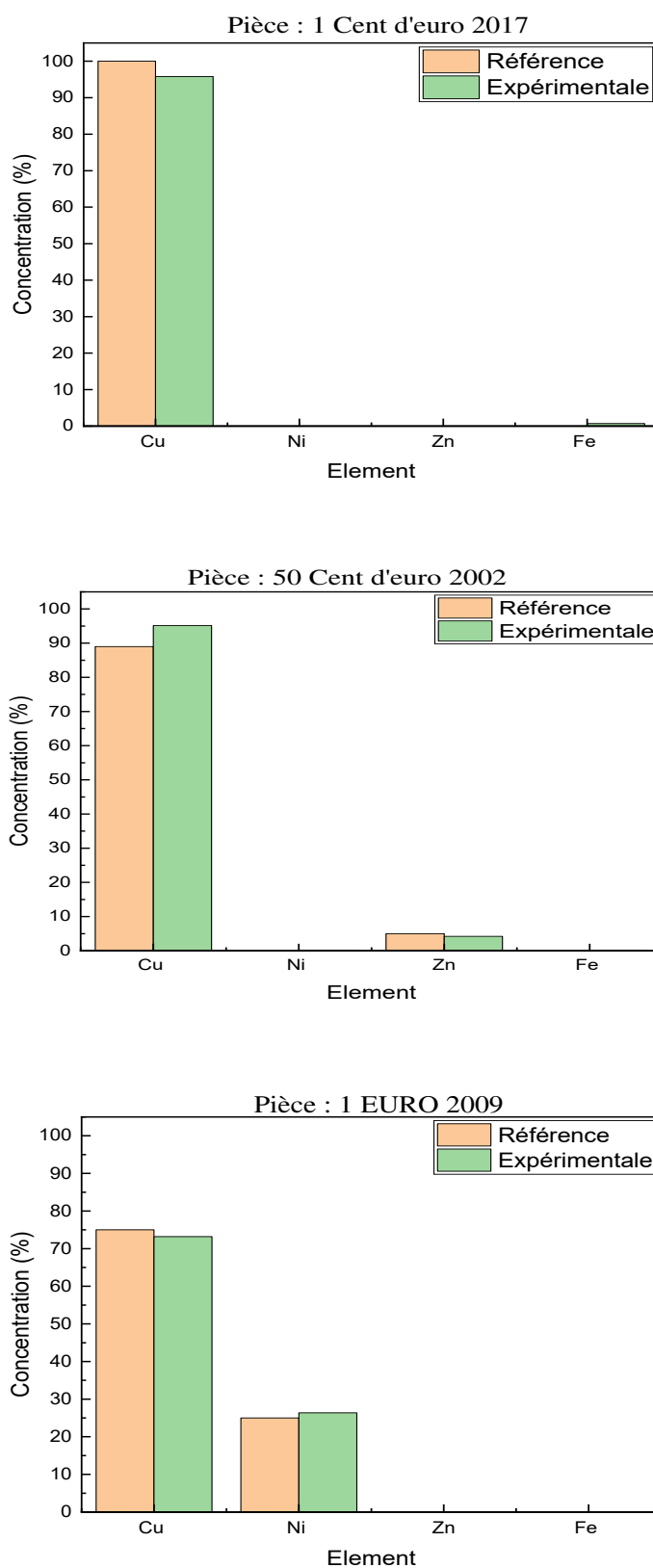


Fig. IV.02. Comparaison des concentrations expérimentales et de références des éléments constitutifs des pièces de 1 Cent d'euro 2017, 50 Cent d'euro 2002 et 1 euro (2009).

Interprétation les résultats :

- **Pièce de 1 centime** : Le cuivre est légèrement sous-estimé (-4,2 %), probablement en raison d'une contamination ou de limites de l'analyse. La présence de traces de fer (0,7136 %) n'est pas conforme à la composition théorique, mais reste faible. Les résultats sont globalement cohérents avec une composition en cuivre pur.
- **Pièce de 50 centimes** : Le cuivre est surestimé (+6,895 %), et le zinc est sous-estimé (-15,54 %). Des traces de nickel et de fer, non mentionnées dans la composition de référence, sont détectées. Ces écarts suggèrent des limitations instrumentales ou des interférences lors de l'analyse.
- **Pièce de 1 euro** : Le cuivre est légèrement sous-estimé (-2,386 %) et le nickel est légèrement surestimé (+5,524 %), avec de faibles écarts acceptables. Les résultats sont proches des valeurs de référence, bien que des traces de zinc et de fer soient détectées (non conformes à la composition théorique).

IV.6.2. Comparaison indirecte

Cette méthode est basée sur le tracé de courbes d'intensité en fonction de l'énergie illustrées dans la figure suivante :

Tab. IV.04. Énergies des rayons X pour les éléments présents dans la pièce de 50 cents d'euro. Dans le cas de deux pics proches (non résolus par le détecteur), une valeur d'énergie pondérée en intensité a été utilisée (valeur obtenue à partir de **Réf** : [130]).

Element	Energy (keV)	Peaks
Al	1.48	$K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$
Cu	8.04	$K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$
Zn	8.63	$K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$
Cu	8.91	$K_{\beta 1}$
Zn	9.57	$K_{\beta 1}$
Sn	25.2	$K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$
Sn	28.5	$K_{\beta 1} + K_{\beta 3}$

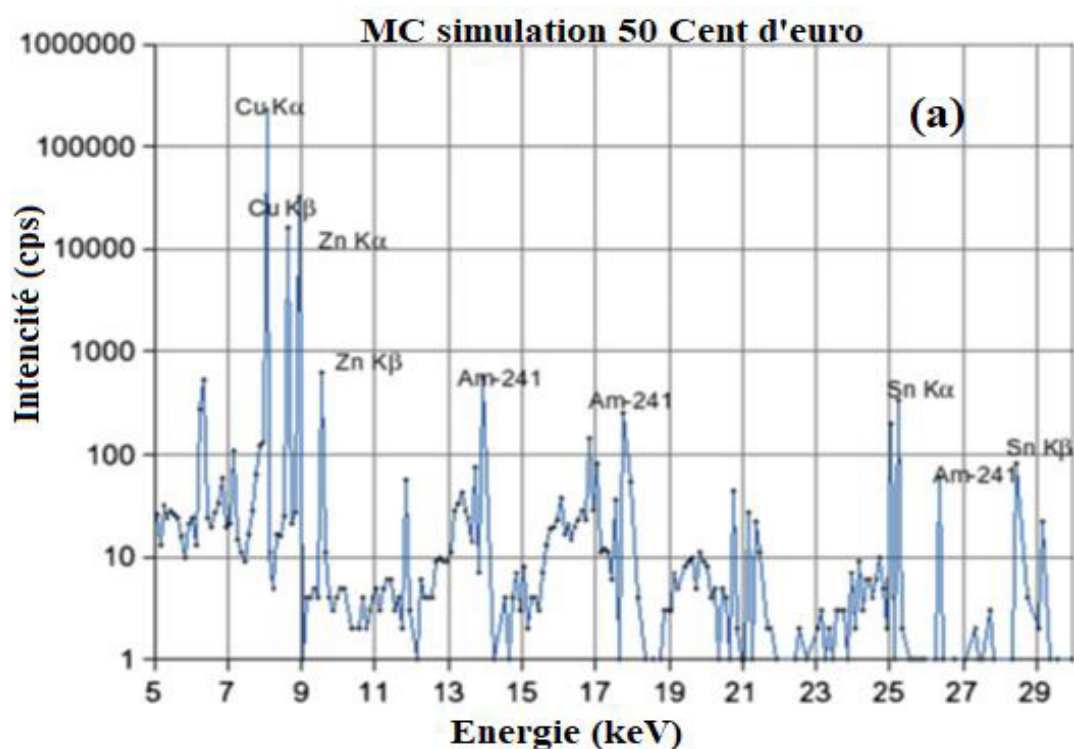


Fig. IV.03. a) ; Spectre de fluorescence X de Monte Carlo obtenu pour une pièce de 50 centimes d'euro avec une source 241Am dans le référence [131].

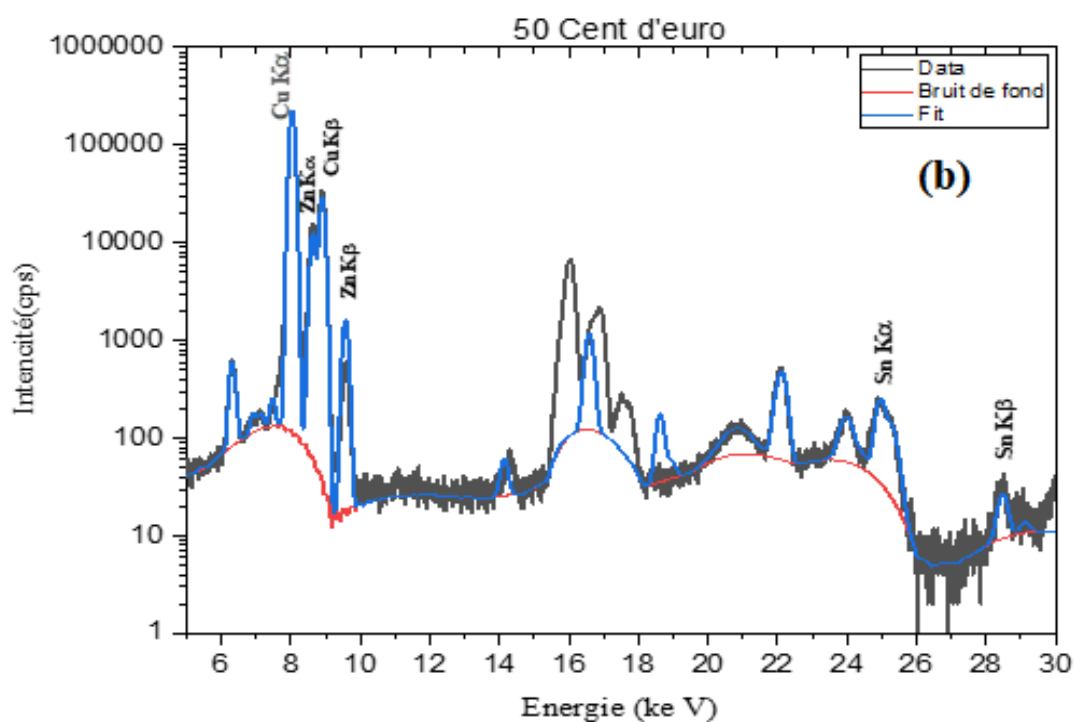


Fig. IV.03. b) ; Spectre de fluorescence X obtenu pour une pièce de 50 centimes d'euro en laboratoire FUNDAPL.

Nous avons comparé les valeurs expérimentales de la pièce de 50 Cent d'euro obtenues au laboratoire de LPEN à Blida1 représentées sur la **figure IV.03. b** avec les valeurs théoriques mentionnées dans la référence[130].

La simulation Monte Carlo de l'expérience de fluorescence des rayons X a également été utilisée comme outil pour confirmer l'hypothèse de la composition de pièces de monnaie. Comme cela a été fait dans la référence [131]. En conclusion, nous constatons qu'il existe un grand accord entre les valeurs expérimentales, et simulation et théoriques, ce qui donne de la crédibilité aux résultats de la technique EDXRF trouvée dans notre laboratoire.

Finalement, on peut conclure que les résultats expérimentaux sont globalement cohérents avec les valeurs théoriques, bien que des écarts (notamment pour le Zn et le Cu) soient observés. Les résultats peuvent être considérés comme valides. Ces variations peuvent être dues à des limites instrumentales, et liées à des propriétés d'absorption ou d'interférence spectrale lors de l'analyse, ou des impuretés minimales. Nos résultats ont confirmé expérimentalement qu'il existe une influence de la composition de la matrice sur le rayonnement de fond en raison des effets de diffusion Compton et Raleigh [132]. Des ajustements méthodologiques et des analyses complémentaires sont recommandés pour améliorer leur précision et réduire les biais relatifs.

IV.7. Perspectives et recommandations

Pour approfondir cette étude, il serait intéressant d'examiner :

- Les effets de la corrosion sur la composition chimique des pièces anciennes.
- L'impact des procédés de fabrication modernes sur la durabilité des pièces.
- Une comparaison plus large de pièces provenant d'autres régions du monde et périodes pour identifier des tendances globales dans la fabrication des monnaies.

Cette discussion met en lumière la richesse des informations obtenues grâce à l'analyse EDXRF et son utilité dans les études numismatiques et métallurgiques.

Études complémentaires : Il serait pertinent de compléter cette analyse par d'autres techniques, comme la spectroscopie de masse, afin de confirmer les résultats obtenus et d'explorer d'autres propriétés physiques des pièces.

- Conservation des pièces : Les observations sur la corrosion chimique (présence de Cl, Ca, K) soulignent l'importance de pratiques adaptées pour la conservation des pièces anciennes.
- Application des résultats : Les données obtenues pourraient être utilisées dans divers domaines, comme l'authentification des pièces de monnaie dans les musées, la numismatique, ou encore l'archéologie.

IV.8. Conclusion

Cette étude multidisciplinaire a permis de mettre en évidence l'efficacité de la technique EDXRF dans l'analyse non destructive de pièces de monnaie anciennes et modernes, en révélant des informations précises sur leur composition chimique [133]. Les résultats obtenus montrent une variation significative des alliages utilisés selon les périodes historiques, les origines géographiques et les contraintes économiques.

Les pièces analysées illustrent une évolution des matériaux, allant des alliages simples à base d'aluminium ou de cuivre-nickel dans les pièces anciennes à des alliages modernes complexes tels que l'acier inoxydable pour les pièces contemporaines. Par exemple, les pièces algériennes des années post-indépendance ont conservé les influences coloniales avant de migrer vers des alliages plus modernes comme l'acier inoxydable. Les pièces européennes modernes, quant à elles, utilisent des alliages avancés garantissant durabilité et résistance à la corrosion [34]. Ces variations reflètent des facteurs économiques, technologiques et historiques, tels que l'optimisation des coûts de production [20], la résistance accrue à la corrosion, et la sécurité contre la contrefaçon [30].

L'analyse comparative entre les techniques EDXRF et EDX a mis en lumière leur complémentarité. Alors qu'EDXRF excelle dans l'analyse globale et la détection des éléments en traces [26], tandis que l'EDX est plus adapté pour les analyses localisées. Cette complémentarité est essentielle pour une caractérisation complète des alliages.

Les résultats expérimentaux ont globalement validé les compositions théoriques des pièces, bien que de légers écarts dus aux limites instrumentales ou aux phénomènes de surface aient été observés. Ces analyses contribuent à une meilleure compréhension des pratiques monétaires, des contraintes économiques et des évolutions métallurgiques au fil du temps.

En résumé, cette étude démontre que l'identification de la composition élémentaire des pièces de monnaie peut fournir des informations essentielles sur leur authenticité, leur origine, ainsi que les technologies de fabrication utilisées.

Ce travail ouvre également des perspectives intéressantes, telles que l'étude des effets de la corrosion, l'impact des procédés de fabrication modernes sur la durabilité des monnaies, et l'élargissement de l'analyse à d'autres régions et périodes historiques. Ces résultats soulignent l'importance de l'analyse chimique dans les domaines de la numismatique, de l'archéologie et de la conservation du patrimoine.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette étude, considérée comme la première du genre à l'Université de Blida 1 dans les laboratoires de physique appliquée ou de chimie, sur l'étude des monnaies anciennes par fluorescence X (XRF) par dispersion d'énergie ($EDXRF$) s'est avéré être un choix optimal pour cette étude. Cette technique présente l'avantage d'être non destructive, rapide et précise, ce qui la rend particulièrement adaptée à l'analyse des alliages métalliques tels que les pièces de monnaie [134]. Le spectromètre utilisé, le modèle Epsilon 3XL de *PANalytical*, a démontré une sensibilité élevée et une capacité à détecter une large gamme d'éléments, allant des éléments légers aux éléments lourds ($Na-Am$). Le dispositif est conçu pour répondre aux exigences des analyses qualitatives et quantitatives, tout en garantissant la sécurité et la traçabilité des données, ce qui a permis d'explorer en profondeur la science des monnaies, et mettre en lumière l'importance historique et culturelle des pièces de monnaie. Les analyses spectroscopiques ont révélé des informations importantes sur la composition minérale, les techniques de fabrication, cela préserve non seulement notre patrimoine, mais enrichit également notre compréhension des sociétés passées. Comprendre les formes de détérioration, telles que la rouille et l'oxydation, est vital pour les archéologues et ceux qui s'intéressent à la conservation. La diversité des alliages et leurs propriétés spécifiques montrent comment les sociétés ont su tirer parti des ressources disponibles [135].

La spectroscopie de fluorescence X (XRF), présentée dans cette thèse, constitue une méthode d'analyse puissante et polyvalente dans le domaine des sciences analytiques. Elle repose sur l'interaction des rayonnements X avec la matière, permettant une identification précise et une quantification rigoureuse des éléments chimiques présents dans divers types d'échantillons [136]. L'étude approfondie des principes fondamentaux, notamment l'effet photoélectrique, les mécanismes de fluorescence et les transitions électroniques, met en lumière les bases théoriques de cette technique.

L'analyse qualitative et quantitative par fluorescence X , malgré ses nombreuses performances, requiert une attention particulière aux effets de matrice [132], aux contraintes liées aux instruments et à des facteurs tels que la texture ou la granulométrie des échantillons. La résolution des défis liés à la superposition des raies spectrales, aux effets d'amplification ou à l'absorption secondaire met en lumière l'importance des méthodes de correction [137], notamment l'utilisation des paramètres fondamentaux ou des calibrations basées sur des standards internes et externes [90].

Nous avons examiné en profondeur la participation du laboratoire *FUNDAPL* qui s'appelle maintenant le laboratoire des Procédés Energétiques et Nanotechnologie (LPEN) au test d'aptitude *PTXRFIAEA14*, un processus crucial pour évaluer la compétence

analytique dans le domaine de l'analyse environnementale des filtres à air [138]. L'intégration des procédures d'AQ/CQ a été essentielle pour garantir la fiabilité des résultats. Nous avons mis en place des mesures statistiques rigoureuses, telles que le *Z-score*, *U-score* et le Relatif Bias (*RB*), qui ont permis de comparer nos résultats avec des normes établies. Cette démarche a renforcé la confiance dans nos analyses [139].

L'introduction du concept de « nœud-papillon » comme outil de gestion des risques a été un point fort de notre analyse. Ce modèle visuel a facilité l'identification et la gestion des risques, en mettant en relation les causes potentielles avec leurs conséquences. L'approche a été bénéfique pour sensibiliser tout le personnel aux enjeux de la qualité et à l'importance d'une culture d'amélioration continue. À la lumière des résultats et des analyses réalisées, plusieurs recommandations ont été formulées :

Renforcement des Procédures AQ/CQ : Une mise à jour et un suivi rigoureux des procédures d'assurance qualité sont nécessaires pour garantir une conformité continue aux normes *ISO/CEI 17025* [140].

Formation Continue : La formation du personnel sur les bonnes pratiques de laboratoire et les nouvelles technologies analytiques doit être une priorité.

Élargissement des Comparaisons Inter-Laboratoires : La participation à davantage de comparaisons inter-laboratoires permettra d'améliorer la traçabilité et la fiabilité des résultats.

Amélioration des Outils de Gestion des Risques : L'utilisation et le développement d'outils tels que le modèle de nœud-papillon doivent être encouragés pour une gestion proactive des risques au sein du laboratoire.

Les pièces analysées révèlent une transition progressive des alliages simples à base d'aluminium ou de cuivre-nickel vers des matériaux plus avancés, tels que l'acier inoxydable, pour répondre aux exigences modernes de durabilité et de sécurité. Les pièces algériennes illustrent une évolution marquée, passant de l'héritage colonial à des pratiques modernes conformes aux standards internationaux. Les pièces européennes modernes, quant à elles, démontrent l'utilisation d'alliages complexes optimisés pour la résistance à la corrosion, la longévité et la lutte contre la contrefaçon. L'analyse comparative entre les techniques *EDXRF* et *EDX* a souligné leur complémentarité. Tandis que *l'EDXRF* offre une analyse globale et détecte efficacement les éléments en traces, *l'EDX* se distingue par sa capacité à explorer les microstructures de manière localisée [141]. Cette combinaison est essentielle pour une caractérisation précise des alliages.

Cette étude expérimentale a permis de valider la précision des mesures effectuées par la technique *EDXRF* en comparant les résultats obtenus en laboratoire avec des valeurs de

référence issues dans les Articles scientifiques. Les écarts observés entre les concentrations expérimentales et théoriques, bien que limités, mettent en évidence les défis associés aux techniques d'analyse, notamment en ce qui concerne le cuivre et le zinc. Ces variations sont attribuables à des facteurs tels que les limites instrumentales, les interférences spectrales, les impuretés minimales ou les effets de la matrice.

Les résultats pour les pièces de la zone euro (1 cent, 50 cents, 1 euro) sont globalement cohérents avec leurs compositions théoriques, confirmant ainsi la validité de l'approche expérimentale [43].

En outre, les comparaisons indirectes, comme celles basées sur les spectres d'intensité en fonction de l'énergie et la simulation Monte Carlo, ont renforcé la crédibilité des résultats obtenus [142]. Ces approches complémentaires permettent de mieux comprendre l'impact de phénomènes tels que la diffusion Compton et Raleigh sur les mesures expérimentales.

Pour aller plus loin, il est recommandé d'approfondir les recherches en intégrant d'autres techniques analytiques, telles que la spectrométrie de masse, afin d'affiner les résultats et explorer des propriétés physiques additionnelles des pièces.

Les résultats, bien que légèrement différents des valeurs théoriques, restent fiables. L'étude montre l'importance des technologies modernes dans l'analyse des monnaies anciennes. Elle ouvre des pistes pour explorer l'effet de la corrosion et élargir la recherche à d'autres contextes historiques.

L'analyse XRF des monnaies anciennes ouvre des perspectives prometteuses, telles que l'amélioration des techniques de caractérisation, la numérisation des données et le renforcement des procédures QA/QC[143]. Elle favorise également la collaboration interdisciplinaire, enrichissant les études historiques et économiques.

Cependant, cette approche présente des défis : accès limité aux spécimens, interprétation complexe des données et besoins en financements. La sensibilisation à la conservation du patrimoine demeure essentielle. Ainsi, la XRF s'impose comme un outil à fort potentiel, mais exigeant sur le plan méthodologique et logistique.

En conclusion, cette thèse représente un point de départ significatif pour des recherches ultérieures dans le domaine étudié. Elle met en évidence des aspects qui nécessitent une exploration plus approfondie et des efforts soutenus. De plus, elle identifie des obstacles ou des problématiques complexes qui ne peuvent être résolus efficacement que par une collaboration interdisciplinaire, impliquant la contribution de divers experts et chercheurs. Ainsi, elle invite à une réflexion collective et à la mise en place de projets communs pour relever ces défis et approfondir les connaissances dans ce domaine.

ANNEXES

Annexe .01.

L'image montre l'article qui témoignait du premier lancement du dinar algérien sur le marché algérien.

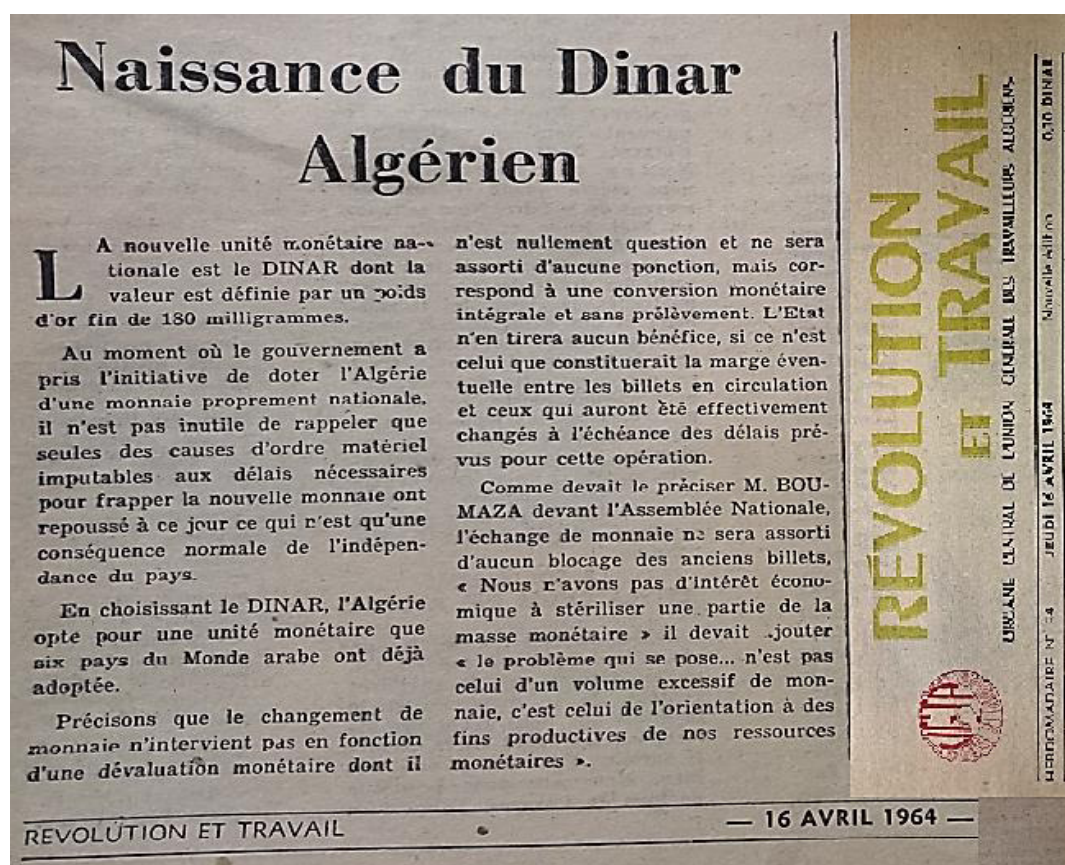


Fig.01. Naissance du Dinar Algérien selon le journal REVOLUTION ET TRAVAIL en Avril 1964.

Annexe .02.

La fluorescence est le phénomène physique obtenu à la suite de l'effet photoélectrique (les atomes deviennent émetteurs de rayonnement après avoir absorbé eux-mêmes un photon incident).

Les Divers appareillages dont le principe de fonctionnement est basé sur les rayons de fluorescence (XRF) est [144]:

- Fluorescence de rayons X avec rayonnement synchrotron (Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence -SXRF)
- Fluorescence de rayons X en réflexion totale (TRXRF)
- Micro fluorescence de rayons X (μ -XRF)
- Fluorescence de rayons X avec mesure d'un spectre de longueur d'onde (WDXRF)

- Fluorescence de rayons X avec mesure d'un spectre d'énergie (EDXRF)

Le **tableau. 01.** Résume quelques caractéristiques des dispositifs existants XRF.

A nos fins la méthode EDXRF présente de meilleures avantages par rapport aux autres, permettant l'analyse des échantillons solides et / ou liquides, mais aussi, pour la possibilité d'amélioration du faisceau à travers de l'optique.

Tab.01. Caractéristiques générales des méthodes XRF[59] .

Méthode	Géométrie	Faisceau optique	Type d'échantillon	Avantages ou inconvénients
TXRF [145]	Tube X -échantillon - détecteur. -Le faisceau primaire heurte l'échantillon sous un angle inférieur à $0,1^\circ$.	Quasi monochromatique Optique simple.	Liquides évaporés sur une plaque optique.	Analyses de μ -traces. Détections jusqu'à 10^{-7} et 10^{-12} g. Outil pour l'industrie de semi-conducteurs.
μ -XRF	Tube X - capillaire optique - échantillon - détecteur	Manipulation du faisceau en utilisant un système optique capillaire.	Petits secteurs des objets plus grands.	Analyses d'objets de nature artistique, historique ou archéologique entre autres.
SR-XRF [146]	Faisceau synchrotron - échantillon - détecteur	Monochromatique avec optique diverse en rapport aux besoins.	Solide, liquide ou gazeux.	Atteint diverses techniques (EXAFS, XANES, XRF, μ -XRF etc.). Instrumentation coûteuse.
Portatif	Tube X - collimation/optique - échantillon - détecteur	Quasi monochromatique Optique simple.	Principalement des solides.	Pour l'analyse d'éléments traces, il faut des sources radioactives.
WDXRF	Tube X -filtre - échantillon -cristal - détecteur	Faisceau quasi-monochromatique, système à vide. Optique robuste.	Principalement des solides	Limites de détection inférieures à EDXRF pour éléments de $Z > 26$
EDXRF	Tube X - échantillon – détecteur-Faisceau primaire frappe l'échantillon sous un angle autour de 40° .	Peut-être diverse, grâce à la possibilité de sélection de l'anode, utilisation des filtres primaires	Principalement des solides et liquide.	Détection à bande large avec l'aide d'un détecteur Si(Li) ou Ge ou SDD et analyseur multicanal.

	-Faisceau primaire frappe une cible secondaire qui produit un flux de rayons X qui frappe l'échantillon.	et des cibles secondaires.		
--	--	----------------------------	--	--

Annexe .03.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM) est un appareil polyvalent, commercialisé depuis les années 1960, permettant l'observation d'échantillons avec un fort grossissement et une grande profondeur de champ. Contrairement aux microscopes optiques, qui utilisent des photons et atteignent un grossissement d'environ mille fois, le MEB utilise un faisceau d'électrons très fin, offrant des grossissements jusqu'à un million de fois pour observer des détails à l'échelle nanométrique [147].

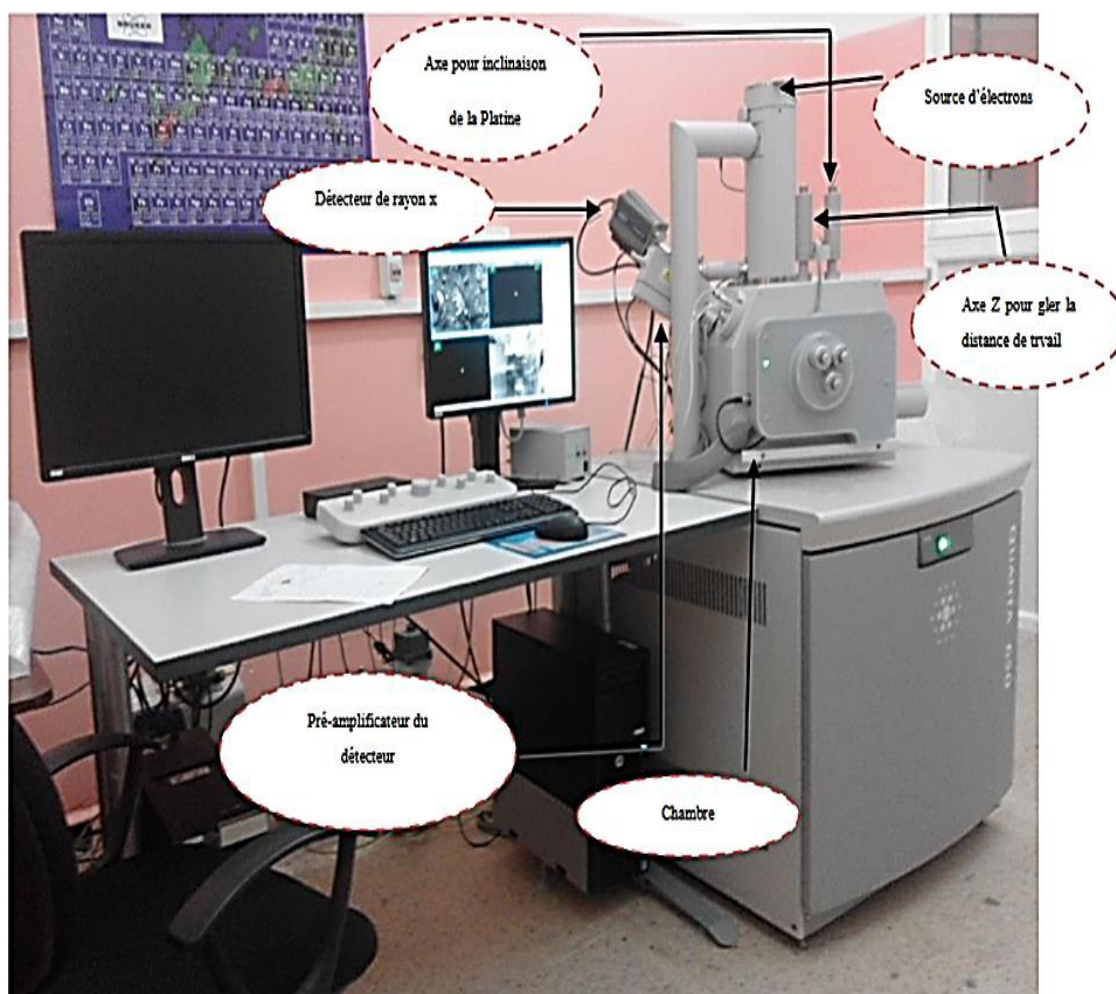


Fig.02. Dispositif expérimental de MEB (Disponible au niveau du laboratoire FUNDAPL de l'université de Blida 1).

Principe de fonctionnement

Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon en utilisant des bobines magnétiques alimentées par un courant électrique variable. Les électrons incidents interagissent avec l'échantillon, produisant divers types d'électrons (secondaires, rétrodiffusés, Auger) et des rayons X [148], qui sont détectés pour analyser différentes caractéristiques de l'échantillon :

- **Électrons secondaires** : émis par les couches superficielles, ils fournissent des images de la surface, révélant la morphologie et les contours de l'échantillon.
- **Électrons rétrodiffusés** : sensibles aux éléments constitutifs, ils permettent de visualiser les zones de composition chimique distincte.
- **Électrons Auger** : utilisés pour une analyse quantitative de la composition chimique en surface.
- **Rayons X** : permettent la microanalyse élémentaire de l'échantillon.

Ces interactions offrent une analyse précise des caractéristiques de surface et de composition chimique [149].

Le MEB se compose de trois éléments principaux :

1. Un canon à électrons, précédemment décrit, qui génère le faisceau d'électrons.
2. Une colonne équipée de lentilles électromagnétiques, permettant de focaliser le faisceau et d'éviter sa dispersion.
3. Une chambre dans laquelle l'échantillon à analyser est placé, et qui contient les détecteurs.

Le canon et la colonne sont maintenus sous haut vide, quel que soit le mode d'imagerie utilisé dans le MEB.

La chambre du MEB peut fonctionner selon trois modes d'opération :

1. **Mode haut vide ou conventionnel (HiVac)** : Dans ce mode, la pression à l'intérieur de la chambre est maintenue entre 10^{-5} et 10^{-7} mbar.
2. **Mode pression variable (VP ou LoVac)** : Ce mode permet d'ajuster la pression à l'intérieur de la chambre selon les besoins.
3. **Mode environnemental (ESEM)** : Ce mode autorise une pression pouvant atteindre 40 mbar à l'intérieur de la chambre.

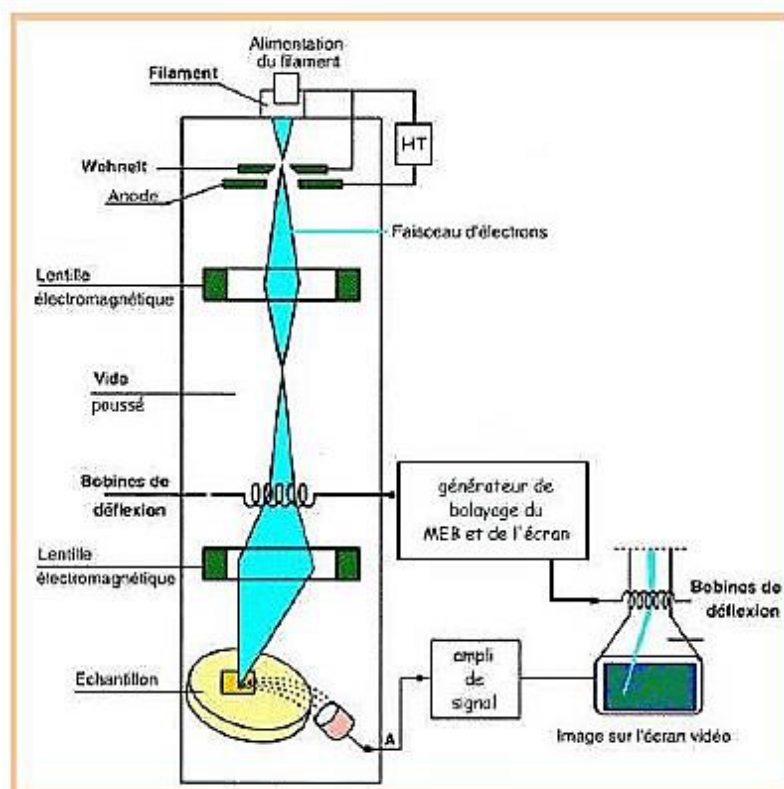


Fig.03. Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) [150].

Après avoir acquis des compétences en manipulation de la microscopie électronique à balayage (MEB), nous abordons maintenant le traitement des images MEB et des spectres EDS. Les images sont traitées à l'aide du logiciel T-Scan, fourni avec le MEB. Ce logiciel offre diverses fonctionnalités, notamment le tracé de la rugosité et l'imagerie en relief de la surface. En outre, il permet un traitement du contour des grains par une simulation basée sur le gradient de contraste des couleurs.

Pour cette étude, un Microscope Électronique à Balayage (MEB) a été utilisé pour analyser la morphologie du filtre en polycarbonate, dans le but de mieux comprendre la composition organique. Le microscope employé est un modèle FEI Quanta 650, doté d'une tension d'accélération réglable entre 200 V et 30 kV. Ce dispositif est équipé d'un système EDS (type SDD) qui permet d'effectuer, à une échelle de 3 μm , des analyses avec un taux de comptage très élevé, offrant ainsi un avantage significatif pour les cartographies réalisées avec le microscope électronique à balayage.

Pour observer la morphologie du filtre d'air, le mode de fonctionnement en faible vide (low vacuum), un détecteur LFD et une tension de 12,5 kV ont été utilisés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V. Barwick, “Eurachem guide: guide to quality in analytical chemistry: an aid to accreditation.” 2016.
- [2] ISO 8402 (1994) Quality Vocabulary.
- [3] P. Bode, K. Heydorn, R. W. Innes, R. Wood, and R. Zeisler, “Accreditation & Quality Assurance 3, 197,” *Accredit. Qual. Assur.*, 1998, doi: 10.1007/s007690050222.
- [4] M. Thompson’ and R. Wood2, “Resulting from the Symposium on Harmonization of Internal Quality Assurance Systems for Analytical Laboratories,” *Pure Appl. Chem*, vol. 67, no. 4, pp. 22–23, 1995.
- [5] www.westgard.com.
- [6] C. P. Bode, P., Van Dijk, “*J.Radioanal.Nucl.Chem* 215, 87 (1997)”.
- [7] P. De Bièvre, “Traceability of measurements to SI: How does it lead to traceability of quantitative chemical measurements?,” in *Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry*, Springer, 1996, pp. 159–193.
- [8] D. Glavič-Cindro, M. Korun, and M. Korun, “Analysis of nonconforming work as a tool for status analysis and continuous improvement,” *Accredit. Qual. Assur.*, vol. 7, pp. 66–72, 2002.
- [9] EURACHEM Guide The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics 1998.
- [10] EURACHEM Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition 2000.
- [11] Berghaus, P., Significance of Certification and Accreditation within the European Market and Böshagen, U., The Accreditation of Chemical Laboratories in: *Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry*, H. Günzler (ed), Springer Verlag,.
- [12] EURACHEM Guide Quality assurance for research and development and non-routine analysis 1998.
- [13] Bode, P., *Analyst* 120, 1527 (1995).
- [14] Z. W. Chen, W. M. Gibson, and H. Huang, “High Definition X-Ray Fluorescence: Principles and Techniques,” *X-Ray Opt. Instrum.*, vol. 2008, pp. 1–10, 2008, doi: 10.1155/2008/318171.
- [15] M. Hrnjić, G. A. Hagen-Peter, T. Birch, G. H. Barfod, S. M. Sindbæk, and C. E.

- Leshner, “Non-destructive identification of surface enrichment and trace element fractionation in ancient silver coins,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 478, pp. 11–20, 2020, doi: 10.1016/j.nimb.2020.05.019.
- [16] H. G. J. Moseley, “XCIII. The high-frequency spectra of the elements,” London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci., vol. 26, no. 156, pp. 1024–1034, 1913.
- [17] H. G. J. Moseley, “LXXX. The high-frequency spectra of the elements. Part II,” London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci., vol. 27, no. 160, pp. 703–713, 1914, doi: 10.1080/14786440408635141.
- [18] G. Hevesy and E. Alexander, “Intensity Ratio of Fluorescent X-Ray Lines,” *Nature*, vol. 129, no. 3252, p. 315, 1932.
- [19] V. V Thirion-Merle, “Spectrométrie de fluorescence X,” *Circ. Proven. des matériaux dans les sociétés anciennes*, 2014.
- [20] É.-G. Léonard, “Histoire de la monnaie,” *Ann. Hist. Sci. Soc.*, vol. 10, no. 1, pp. 116–117, 1955, doi: 10.1017/s0395264900124655.
- [21] J. S. Dye, *Dye’s Coin Encyclopædia: A Complete Illustrated History of the Coins of the World...* Bradley, 1883.
- [22] L. Torrisi, A. Italiano, M. Cutroneo, C. Gentile, and A. Torrisi, “Silver coins analyses by X-ray fluorescence methods,” *J. Xray. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, pp. 381–390, 2013, doi: 10.3233/XST-130389.
- [23] E. T. DE SIGILLOGRAPHIE, B. TIJDSCHRIFT, and V. N. E. N. ZEGELKUNDE, “REVUE BELGE DE NUMISMATIQUE,” *Rev. belge Numis. Sigillogr.*, vol. 69, p. 107, 1913.
- [24] F. Capie, *A History of Money From Ancient Times to the Present Day* (3rd Edn.), vol. 23, no. 4. 2003. doi: 10.1111/j.1468-0270.2003.0448b.x.
- [25] A. Ben Slimane and M. Dekhane, “Le rôle de la banque centrale dans le système bancaire Algérien.” *Université Mouloud Mammeri*, 2021.
- [26] B. Constantinescu, R. Bugoi, E. Oberländer-Târnoveanu, and K. Pârvan, “Medieval silver coins analyses by pixe and ED-XRF techniques,” *Rom. Reports Phys.*, vol. 54, no. 5–6, pp. 481–490, 2009.
- [27] T. Faucher, “La chimie de la pièce: Fabrication, composition et provenance des monnaies d’Alexandrie,” *Chim. Alexandrie dans l’Antiquité*, pp. 225–245, 2020.
- [28] J. P. Frontier, I. Brissaud, K. Gruel, M. Rousset, and A. Tarrats-Saugnac, “Etude de pièces anciennes par analyse PIXE. Comparaison avec d’autres techniques,” *Rev.*

- Phys. Appliquée, vol. 23, no. 5, pp. 955–961, 1988, doi: 10.1051/rphysap:01988002305095500.
- [29] L. Dârăban, C. Cosma, and T. Fiat, “X-ray fluorescence analysis of some Roman silver coins,” *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, vol. 201, no. 5, pp. 447–457, 1995, doi: 10.1007/BF02164221.
- [30] A. Arles, “Entre monnayage officiel et faux-monnayage. La fabrication de la monnaie au marteau en France (XIIIe-XVIIe siècles). Approche physico-chimique, expérimentale et historique,” *Texte - Rev. Crit. Theor. Litt.*, vol. 2, p. 633 et 141, 2009.
- [31] M. Dupeux, *Science des matériaux*. Dunod Paris, France, 2004.
- [32] G. Fouad, “Science des matériaux de construction,” *Sci. des matériaux Constr. Trav. Prat.*, pp. 1–6, 2007.
- [33] M. Colombi, *MATÉRIAUX MÉTALLIQUES* Michel Colombié et coll. SÉRIE | MATÉRIAUX 2 e édition. 2008.
- [34] European Commission, “Industrie des métaux non ferreux,” 2001.
- [35] G. Murry, “Métallurgie 3e édition,” 2019.
- [36] A. May, “Etude du comportement cyclique et de l’endommagement par fatigue d’un alliage d’aluminium anisotrope du type 2017A,” 2014.
- [37] S. Bensaada, “8 Métaux et alliages non ferreux 65 pages 8 . METAUX ET ALLIAGES NON FERREUX,” no. November, 2019.
- [38] S. S. Sabari, “Evaluation of Performance of Friction Stir Welded Aa2519-T87 Aluminium Alloy Joints Doctor of Philosophy in Manufacturing Engineering Department of Manufacturing Engineering Faculty of Engineering and Technology Tamil Nadu , India,” p. 229, 2016.
- [39] M. Ozesmi, T. E. Patiroglu, G. Hillerdal, and C. Ozesmi, “Peritoneal mesothelioma and malignant lymphoma in mice caused by fibrous zeolite,” *Br. J. Ind. Med.*, vol. 42, no. 11, pp. 746–749, 1985, doi: 10.1136/oem.42.11.746.
- [40] D. Albert, M. Bonin, G. Gardès, D. Robert, and C. Vargel, “Métaux et alliages non ferreux,” *Matériaux Ind. - Matériaux métalliques*, pp. 343–646, 2000.
- [41] J. P. Thyssen, D. J. Gawkrödger, I. R. White, A. Julander, T. Menné, and C. Lidén, “Coin exposure may cause allergic nickel dermatitis: A review,” *Contact Dermatitis*, vol. 68, no. 1, pp. 3–14, 2013, doi: 10.1111/j.1600-0536.2012.02127.x.
- [42] E. PÉLIGOT, “Les alliages des monnaies d’or,” *J. la société Stat. Paris*, tome 15 (1874), p. 312-317, vol. 114, pp. 96–106, 1973.

- [43] J. K. Chen and J. P. Thyssen, "Metal allergy: From dermatitis to implant and device failure," *Met. Allergy From Dermat. to Implant Device Fail.*, pp. 1–578, 2018, doi: 10.1007/978-3-319-58503-1.
- [44] G. E. Totten, K. Funatani, and L. Xie, *Handbook of metallurgical process design*. CRC press, 2004.
- [45] M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions," NACE, 1966.
- [46] K. R. Sandes and S. CCCE, "The Art of Cleaning Ancient Coins".
- [47] G. F. Carter, "X-Ray Fluorescence Analysis of Roman Coins," *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 7, pp. 1264–1268, 1964, doi: 10.1021/ac60213a024.
- [48] www.bank-of-Algeria.dz.
- [49] www.stefm.fr/numismatique/informations-generales/histoire-du-franc.
- [50] https://ec.europa.eu/economy_finance/euro/cash/specs/index_en.htm.
- [51] www.stefm.fr/numismatique/informations-generales/poids-pieces-euro.
- [52] J. Gilfrich, *Handbook of X-Ray Spectrometry: Methods and Techniques* Edited by: Rene E. Van Grieken and Andrzej A. Markowicz Published by Marcel Dekker, Inc., New York, 1993; xiv + 704 pp., \$195, ISBN 0-8247-8483-9, vol. 23, no. 1. 1994. doi: 10.1002/xrs.1300230110.
- [53] H. Nikjoo, S. Uehara, and D. Emfietzoglou, hooshang Nikjoo Shuzo Uehara Dimitris emfietzoglou. 2012.
- [54] D. Haranger, *La personne compétente en radioprotection*, no. 2. 2002. doi: 10.1051/rgn/20022067.
- [55] J. A. Seibert, "X-ray imaging physics for nuclear medicine technologists. Part 1: Basic principles of x-ray production," *J. Nucl. Med. Technol.*, vol. 32, no. 3, pp. 139–147, 2004.
- [56] P. Brouwer, "Theory of XRF," Almelo, Netherlands PANalytical BV, 2006.
- [57] M. A. Benamar, "Les techniques XRF et PIXE . Applications," *Journées d'études sur la Phys. les Tech. nucléaires*, no. May, pp. 83–92, 1999.
- [58] V. V Thirion-merle, V. V. T. Spectrométrie, D. X. Circulation, and V. Thirion-merle, "Spectrométrie de fluorescence X To cite this version : HAL Id : hal-01393984 Spectrométrie de fluorescence X," 2016.
- [59] P. Devant, "Détection et caractérisation par rayons X des éléments traces dans les fruits et légumes. Détection et caractérisation par rayons X des éléments traces dans les fruits et légumes. 1," 2007, [Online]. Available: <http://ediis.univ-lyon1.fr>

- [60] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, C. Duverger-Arfulso, and A. Martel, “Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales,” 2009, [Online]. Available: <http://www.amazon.fr/dp/2100518615>
- [61] A. Péquignot, “Évaluation de la toxicité des spécimens naturalisés,” pp. 4–9, 2019.
- [62] I. Sianoudis, E. Drakaki, and A. Hein, “Educational x-ray experiments and XRF measurements with a portable setup adapted for the characterization of cultural heritage objects,” *Eur. J. Phys.*, vol. 31, no. 3, p. 419, 2010.
- [63] G. Fitton, X-ray fluorescence spectrometry. 2014. doi: 10.1007/978-3-030-58292-0_240014.
- [64] R. W. Whitehouse, “Computed Tomography,” *Med. Radiol.*, pp. 15–29, 2020, doi: 10.1007/978-3-540-68897-6_2.
- [65] R. Jenkins, Quantitative X-ray spectrometry. CRC Press, 1995.
- [66] B. B. B. K. N. L. R. W. H. W. (Eds.), Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. 2006. doi: 10.1007/978-3-540-36722-2.
- [67] C. Thiery, “Spectrométrie de masse - Principe Tomographie à rayons et appareillage Par : Tomographie à rayons X,” pp. 1–33, 2013.
- [68] T. SOKOLTSOVA, “Développement d’un système XRF miniaturisé standardless pour l’analyse des actinides: couplage modélisation MC et paramètres fondamentaux Development of a standardless miniature XRF setup for the analysis of actinides: coupling MC methods with fundamental,” 2021.
- [69] P. Brouwer, Theory of XRF. 2010.
- [70] J. T. Bushberg and J. M. Boone, The essential physics of medical imaging. Lippincott Williams & Wilkins, 2011.
- [71] C. Rangacharyulu, Physics of Nuclear Radiations Concepts, Techniques and Applications, vol. 53, no. 9. 2013.
- [72] P. Mayles, A. Nahum, and J.-C. Rosenwald, Handbook of radiotherapy physics: theory and practice. CRC Press, 2007.
- [73] A. Bergamaschi, “Développements méthodologiques et logiciels pour l’imagerie X multimodale par balayage sur la ligne de lumière Nanoscopium.” Université Paris-Saclay, 2017.
- [74] B. Brahim, “ETUDE DU TAUX DE SELENIUM DANS LA RATION ALIMENTAIRE ALGERIENNE AUMOYEN DES TECHNIQUES NUCLEAIRE DE MICROANALYSE Soutenu,” 2015.
- [75] M. E. A. BENAMAR, “Techniques Nucléaires de Microanalyses . Baie

- D'Alger, entre pollution et enjeux sanitaires," OPU, 2012, [Online]. Available: www.opu-dz.com
- [76] M. J. Berger and J. H. Hubbell, "XCOM: Photon cross sections on a personal computer," National Bureau of Standards, Washington, DC (USA). Center for Radiation ..., 1987.
 - [77] V. Thomsen, "Basic fundamental parameters in X-ray fluorescence," *Spectroscopy*, vol. 22, no. 5, pp. 46–51, 2007.
 - [78] H. Schwenke and J. Knoth, "Handbook of X-ray Spectrometry," ed. R. Van Grieken, Marcel Dekker, 1993.
 - [79] J. W. Criss and L. S. Birks, "Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters," *Anal. Chem.*, vol. 40, no. 7, pp. 1080–1086, Jun. 1968, doi: 10.1021/ac60263a023.
 - [80] M. X. Ling, Y. Liu, H. Zhang, and W. Sun, "Sample Preparation and X-Ray Fluorescence Analysis of Sulfide Ores," *Anal. Lett.*, vol. 47, no. 9, pp. 1598–1605, 2014, doi: 10.1080/00032719.2013.876542.
 - [81] A. Ene, A. Boşneagă, and L. Georgescu, "Determination of heavy metals in soils using XRF technique," *Rom. Reports Phys.*, vol. 55, no. 7–8, pp. 815–820, 2010.
 - [82] M. Blet-lemarquand, "des pièces de monnaies anciennes Présentation du laboratoire".
 - [83] N. L. R. W. H. Wolff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 2006. doi: 10.1007/978-3-540-36722-2.
 - [84] M. El and A. Benamar, "Mohammed El Amine Benamar Applications des techniques nucléaires de microanalyse à l' étude de la pollution du milieu marin et au dosage du sélénium dans les produits alimentaires," no. November 1999, 2014.
 - [85] R. Algérienne, D. Et, and D. E. N. Sciences, "Sujet : Détermination du taux des oligoéléments sélénium et zinc," 2014.
 - [86] Z. M. Spolnik, M. Claes, R. E. Van Grieken, P. K. De Bokx, and H. P. Urbach, "Quantification in grazing-emission X-ray fluorescence spectrometry," *Spectrochim. acta, Part B At. Spectrosc.*, vol. 54, no. 10, pp. 1525–1537, 1999, doi: 10.1016/S0584-8547(99)00051-8.
 - [87] M. Quintin, C. Riandey, A. M. de Kersabiec, and M. Pinta, "Effets de matrice comparés dans l'analyse des silicates par spectrométrie d'émission d'absorption atomique et de fluorescence X," *Analisis*, vol. 2, pp. 516–531, 1973.
 - [88] A. Péquignot, "Évaluation de la toxicité des spécimens naturalisés," *La Lett.*

- l'OCIM. Musées, Patrim. Cult. Sci. Tech., no. 116, pp. 4–9, 2008.
- [89] M. E. A. BENAMAR, “Applications des techniques nucléaires de microanalyse à l’étude de la pollution du milieu marin et au dosage du sélénium dans les produits alimentaires. Thèse de doctorat d’état, université Houari Boumediene, Alger.” 1999.
 - [90] M. A. B. et S. T. A. Tchantchane, “Quantitative schemes in energy dispersive X-ray fluorescence implemented in QXAS package,” *Alger. Rev. Nucl.*, vol. 4, no. 2, pp. 69–78, 2002.
 - [91] M. Bounakhla, Moussa; Tahir, “X-Ray Fluorescence Analytical Techniques,” *CNESTEN - Cent. Natl. L’énergie, Des Sci. Tech. Nucl.*, pp. 1–83, 2015.
 - [92] L. Boutahar, “Applications de la spectrométrie de fluorescence X à l’analyse et la caractérisation des matériaux,” 2014.
 - [93] A. Gorghinian, A. Esposito, M. Ferretti, and F. Catalli, “XRF analysis of Roman Imperial coins,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 309, pp. 268–271, 2013, doi: 10.1016/j.nimb.2013.02.022.
 - [94] M. F. Guerra, “The study of the characterisation and provenance of coins and other metalwork using XRF, PIXE and Activation Analysis,” *Radiat. Art Archeometry*, pp. 378–416, 2000, doi: 10.1016/b978-044450487-6/50063-8.
 - [95] Spectromètre Epsilon 3 XL Software, version 1.3.A.(8.24) produced by PANalytical B.V, Netherlands, 2014, (licence nuber : 583558513064337558).
 - [96] H. Ben Abdelouahed, “Etude de la fluorescence X : Développement dans Geant4 de nouveaux modèles de sections efficaces pour la simulation PIXE . Applications biologiques et archéologiques,” *Univ. denTunis El Manar*, vol. Thèse, p. 183, 2010.
 - [97] F. Lopes, A. M. C. Moraes, and C. R. Appoloni, “Study of Analytical Sensitivity of Two Portable X-Ray Fluorescence Systems for Archaeological Obsidians Analysis,” 2009.
 - [98] G. Nelson and D. Reilly, “Gamma-ray interactions with matter,” *Passiv. Nondestruct. Anal. Nucl. Mater.*, vol. 2, pp. 27–42, 1991.
 - [99] M. S. Shackley, *X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in geoarchaeology*. Springer Science & Business Media, 2010.
 - [100] M. E. Hall, “X-Ray Fluorescence-Energy Dispersive (Ed-Xrf) and Wavelength Dispersive (Wd-Xrf) Spectrometry,” *Oxford Handb. Archaeol. Ceram. Anal.*, no. January, pp. 342–362, 2017, doi: 10.1093/oxfordhb/9780199681532.013.21.
 - [101] D. Benoit, “Microanalyse par Sonde Electronique: Spectrometrie de Rayons X Published under the auspices of D. Benoit, F. Grillon, F. Maurice; N. Roinel, R.

- Tixier Paris 1987 12/140 pp, 170 FF.” Wiley Online Library, 1988.
- [102] L. Hamawy, “Development of an image reconstruction method based on the detected X-ray fluorescence for sample analysis.” Université de Grenoble; Université Libanaise, 2014.
 - [103] G. Munro, “ICH Q7 Good Manufacturing Practice Guide for Active Pharmaceutical Ingredients (APIs),” ICH Qual. Guidel. An Implement. Guid., pp. 509–534, 2017.
 - [104] M. Menezes and R. Jaćimović, “Validation of the k0_IAEA software using SMELS material at CDTN/CNEN, Brazil,” J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 278, pp. 607–611, 2008.
 - [105] A. Migliori, “Worldwide Open Proficiency Test for Analytical Laboratories involved in Air Pollution Studies , PTXRFIAEA14, Determination of elemental composition of a Urban Dust Loaded on Air Filters,” IAEA Nucl. Sci. Instrum. Lab. Seibersd. (Austria)., pp. 1–94, 2018.
 - [106] H. Berghaus and U. Böshagen, “Significance of Certification and Accreditation Within the European Market,” in Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry, Springer, 1996, pp. 1–13.
 - [107] D. C. Singer, R.-I. Stefan, and J. F. van Staden, “EURACHEM Guide Quality Assurance for Research and Development and Nonroutine Analysis,” Lab. Audit. Qual. Regul. Compliance, no. November, pp. 193–193, 1998, doi: 10.1201/b14268-43.
 - [108] P. Bode, “Perspective. Quality management and laboratory accreditation at a university,” Analyst, vol. 120, no. 5, pp. 1527–1533, 1995.
 - [109] H. D. Plettenberg, “Quality-Related Terminology in ‘Good Practice’ Regulations and ISO Standards,” Drug Inf. J., vol. 28, no. 4, pp. 921–929, 1994.
 - [110] Système de Gestion de la Qualité au Laboratoire - Outil de formation WHO/HSE/IHR/LYO/2009.1.
 - [111] P. Konieczka, “The role of and the place of method validation in the quality assurance and quality control (QA/QC) system,” Crit. Rev. Anal. Chem., vol. 37, no. 3, pp. 173–190, 2007.
 - [112] Y. Mortureux, Fondamentaux de l’analyse de risque: regard fiabiliste sur la sécurité industrielle. FONCSI, Fondation pour une culture de sécurité industrielle, 2016.
 - [113] D. C. Montgomery, Introduction to statistical quality control. John wiley & sons, 2020.
 - [114] M. Bouchetara, A. F. Z. Amrani, and I. E. Bedaida, “The Implementation of a

- Quality Management System in Accordance with ISO 9001: 2015 Standard: A Case Study,” *Int. J. Econ. Bus. Adm.*, vol. 10, no. 1, pp. 261–286, 2022.
- [115] A. B. Godfrey, *Juran’s quality handbook*. McGraw-Hill Publishing, 1999.
- [116] W. Shi, Y. Li, D. Ren, P. Liu, and Z. Wang, “Quality Control of Micro Vickers Hardness Standard Device Based on Top-Down Method,” in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2018, p. 262004.
- [117] J. K. Taylor, *Quality assurance of chemical measurements*. Routledge, 2018.
- [118] M. Thompson, “Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing,” *Analyst*, vol. 125, no. 3, pp. 385–386, 2000.
- [119] S. Yerram, D. V. Sripad, and V. S. Prabodh, “External Quality Assurance Scheme (EQAS): Criteria for evaluating performance of a laboratory,” *IOSR J Biotechnol Biochem*, vol. 4, no. 4, pp. 16–20, 2018.
- [120] F. E. Grubbs, “Procedures for detecting outlying observations in samples,” *Technometrics*, vol. 11, no. 1, pp. 1–21, 1969.
- [121] A. Veglia, “A nonparametric statistical method for determination of a confidence interval for the mean of a set of results obtained in a laboratory intercomparison,” *International Atomic Energy Agency*, 1981.
- [122] I. Kuleff and E. Pernicka, “INAA of some geological standard reference materials,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 251, pp. 139–143, 2002.
- [123] M. G. Natrella, “NBS Handbook 91 National Bureau of Standards, United States Department of Commerce,” *Exp. Stat.*, pp. 18–113, 1963.
- [124] R. ZIELINSKI, “Statistical Tables, PWN, Warsaw,” 1972.
- [125] F. E. Grubbs, *Sample criteria for testing outlying observations*. University of Michigan, 1949.
- [126] E. O’shima and C. F. H. van Rijn, *Production Control in the Process Industry*. Elsevier, 2014.
- [127] M. Thompson and P. J. Lowthian, “Effectiveness of analytical quality control is related to the subsequent performance of laboratories in proficiency tests,” *Analyst*, vol. 118, no. 12, pp. 1495–1500, 1993.
- [128] A. G. Karydas, D. Kotzamani, R. Bernard, J. N. Barrandon, and C. Zarkadas, “A compositional study of a museum jewellery collection (7th-1st BC) by means of a portable XRF spectrometer,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 226, no. 1–2, pp. 15–28, 2004, doi:

- 10.1016/j.nimb.2004.02.034.
- [129] I. Sianoudis, E. Drakaki, and A. Hein, “Educational x-ray experiments and XRF measurements with a portable setup adapted for the characterization of cultural heritage objects,” *Eur. J. Phys.*, vol. 31, no. 3, pp. 419–431, 2010, doi: 10.1088/0143-0807/31/3/001.
- [130] Firestone R B and Ekström LP, “WWW table of radioactive isotopes,” [http://ie. lbl. gov/toi/](http://ie.lbl.gov/toi/), 2004.
- [131] L. Peralta, A. C. Farinha, and F. Rego, “What are the 50 cent Euro coins made of?,” *Eur. J. Phys.*, vol. 29, no. 5, pp. 901–909, 2008, doi: 10.1088/0143-0807/29/5/004.
- [132] S. Pessanha, A. Guilherme, and M. L. Carvalho, “Comparison of matrix effects on portable and stationary XRF spectrometers for cultural heritage samples,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 97, no. 2, pp. 497–505, 2009, doi: 10.1007/s00339-009-5251-x.
- [133] A. H Pinto, “Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry: Principles and Applications for Analysis of Mineralogical and Environmental Materials,” *Asp. Min. Miner. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 42–47, 2018, doi: 10.31031/amms.2018.01.000506.
- [134] M. S. Shackley, *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, vol. 11, no. 1. 2011. doi: DOI 10.1007/978-1-4419-6886-9.
- [135] A. Bliujienė, Š. Jatautis, S. Suzdalev, and G. Petrauskas, “Analysis of cultural heritage reference materials by portable and energy dispersive X-ray fluorescence measuring methods: results reliability assessment1,” *Archaeol. Balt.*, vol. 30, no. November, pp. 6–40, 2023, doi: 10.15181/ab.v30i0.2562.
- [136] R. Linke and M. Schreiner, “Energy dispersive x-ray fluorescence analysis and x-ray microanalysis of medieval silver coins: An analytical approach for non-destructive investigation of corroded metallic artifacts,” *Mikrochim. Acta*, vol. 133, no. 1–4, pp. 165–170, 2000, doi: 10.1007/s006040070087.
- [137] R. M. Rousseau, “Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis-A tutorial,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 7, pp. 759–777, 2006, doi: 10.1016/j.sab.2006.06.014.
- [138] N. Belarbi, M. Belamri, B. Dahmani, and M. A. Benamar, “Road traffic and PM10, PM2.5 emission at an Urban Area in Algeria: Identification and statistical analysis,” *Pollution*, vol. 6, no. 3, pp. 651–660, 2020, doi: 10.22059/POLL.2020.294710.730.
- [139] M. El and A. Benamar, “Evaluation by X-ray fluorescence (XRF) of major and trace

- elements accumulated in *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. (1860) indicating levels of pollution in Blida area(Algeria),” no. December, 2019.
- [140] Eurachem/CITAC, Guide to quality in analytical chemistry - An aid to accreditation. 2016.
- [141] S. Pagès-Camagna, E. Laval, D. Vigears, and A. Duran, “Non-destructive and in situ analysis of Egyptian wall paintings by X-ray diffraction and X-ray fluorescence portable systems,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 100, no. 3, pp. 671–681, 2010, doi: 10.1007/s00339-010-5667-3.
- [142] C. Bottaini, J. Mirão, M. Figueredo, A. Candeias, A. Brunetti, and N. Schiavon, “Energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy/Monte Carlo simulation approach for the non-destructive analysis of corrosion patina-bearing alloys in archaeological bronzes: The case of the bowl from the Fareleira 3 site (Vidigueira, South Portugal),” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 103–104, pp. 9–13, 2015, doi: 10.1016/j.sab.2014.10.015.
- [143] L. Lahmar, M. E. A. Benamar, M. A. Melzi, C. H. Melkaou, and Y. Mabdoua, “Determination of trace elements Fe, cu and Zn in the Algerian cancerous plasma using X-ray fluorescence (XRF),” *X-Ray Spectrom.*, vol. 49, no. 2, pp. 313–321, 2020, doi: 10.1002/xrs.3126.
- [144] B. R. F. Henderson, W. E. Bechtold, A. Bond, and J. D. Sun, “New Trends in Elemental Analysis Using X-ray Fluorescence Spectrometry,” vol. 4, no. March, pp. 65–82, 1989.
- [145] A. C. M. da Costa, U. B. de Araújo, E. F. O. de Jesus, M. J. Anjos, and R. T. Lopes, “Development and characterization of a portable total reflection X-ray fluorescence system using a waveguide for trace elements analysis,” *Anal. Sci.*, vol. 30, no. 10, pp. 955–960, 2014, doi: 10.2116/analsci.30.955.
- [146] F. Adams, K. Janssens, and A. Snigirev, “Microscopic X-ray fluorescence analysis and related methods with laboratory and synchrotron radiation sources: Plenary lecture,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 13, no. 5, pp. 319–331, 1998, doi: 10.1039/a707100k.
- [147] R. Bachelet and F. Rossignol, “Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface présentée publiquement et soutenue par Couches minces d’oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt Thèse dirigée par René Guinebretière,” 2006.
- [148] L. Djoudi, “Synthèse et propriétés d ’ oxydes mixtes à base de Lanthane ,

Aluminium et Nickel,” 2016.

- [149] G. Boudarham, “Le microscope électronique à balayage en criminalistique. Journal de la criminalistique, 1(07), p3-4-5,” vol. 1, no. 7, pp. 3–7, 2017.
- [150] H. Sofiane, “ELABORATION ET CARACTERISATION DE L’OXYDE D’ETAIN EN COUCHES MINCES CONTENANT DES IMPURETES, THESE DE DOCTORAT,” 2014.