

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Intitulé du mémoire

**Etude des éléments essentiels et non essentiels des feuilles et grains
de la plante Pistacia lentiscus. L par la méthode kayzero-
Analysepar Activation Neutronique**

Présenté par :

BEGAA Samir

Encadré par :

Pr : BENMAAMAR Zoubir

Année universitaire 2015/2016

Résumé

Le présent travail a pour but d'étudier la composition élémentaire en l'occurrence les éléments essentiels et non essentiels dans les plantes médicinales par la méthode K₀-NAA (Analyse par Activation Neutronique). L'étude sera faite sur les feuilles et grains de plante *Pistacia lentiscus*. L collectées dans la région de Tiaret. La procédure d'analyse suivie dans ce travail est composée de plusieurs phases allant de la préparation des échantillons d'intérêt avec les standards de référence et les moniteurs de flux, l'irradiation dans le réacteur Es-Salam, mesure des activités gamma par un système de spectrométrie gamma et le calcul de concentration des éléments analysés avec des logiciels appropriés.

Dans ce travail, vingt-quatre (24) éléments ont été analysés dans les différents échantillons de plantes représentant des teneurs en % (Essentiel majeurs : K, Ca) et Essentiel Mineurs (Fe, Na, Zn et Mn) et Essentiel Trace (Cr et Co) et Non Essentiel Trace (As, Ba, Br, Ce, Cs, Eu, Hf, La, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, W, Th) Il y a lieu de noter que la plante analysée présente des compositions semblables en termes d'éléments et en concentrations.

Mots clés : Elément traces, Plante, méthode NAA, *Pistacia lentiscus*.

Abstract

The present study describes the elemental composition of essential and traces contents of two organs of *Pistacia lentiscus* L. plants. The samples were collected from plants growing wild in the Tiaret region of Western Algeria. In this work, we focus to analyze red fruits and leaves extracted from the plants by k₀-based on neutron activation analysis technique in our laboratory, the samples were prepared including drying, crushing, sifting and homogenizing before the irradiation step. The samples were introduced in the pure aluminum capsule for irradiation during 6 hours in the experimental channel at Es-Salam research reactor. In the irradiation position. Twenty-four elements were measured for both samples. Essential elements such as Ca, K, Fe, Na and Zn were found relatively higher in the red fruits than in the leaves except for calcium and iron. In the other hand, almost of the concentration values of trace elements are comparable in red fruits and leaves. For this study, the concept (QC/QA) is considered to evaluate the accuracy of the method. It was established by analyzing certified reference materials representing leaves matrix. Two CRMs NIST

1573a tomato leaves and GSV4 tea leaves were analyzed simultaneously with the samples. Three statistical parameters Z-score, U-score and bias were determined and discussed.

Keywords: Pistacia lentiscus L, red fruits and leaves, essential and trace elements, standardization k0 of neutron activation analysis.

ملخص

تصف هذه الدراسة التركيب الكيميائي للعناصر الأساسية والغير أساسية لنباتة البطم عدسي (*Pistacia lentiscus* L)، وقد تم جمع العينات من غابات تيارت غرب الجزائر. في هذا العمل ركزنا على تحليل الفواكه والأوراق الحمراء للنباتة باستعمال تقنية التحليل بالتنشيط النثروني، وقد تم إعداد العينات وذلك بالتجفيف، والسحق والغربلة والمجانسة قبل خطوة التنشيط. وأدخلت العينات في كبسولة الألمنيوم النقي للتعرض للإشعاع النثروني لمدة 6 ساعات في إحدى قنوات الإشعاع للمفاعل السلام بعين وسارة، تم قياس أربع وعشرين عنصر كيميائي في العينات. تم العثور على العناصر الأساسية مثل الكالسيوم والبوتاسيوم والحديد والصوديوم والزنك أعلى نسبيا في الفاكهة الحمراء مقارنة بالأوراق باستثناء الكالسيوم والحديد. في المقابل، وفيما يخص العناصر النادرة وجدنا تقارب نسبي بين العينات. يعتبر مفهوم تقييم الجودة ومراقبتها ضروري لتقييم دقة هذه الطريقة.

الكلمات المفتاحية: البطم العدسي عناصر أساسية عناصر غير أساسية التحليل بالتنشيط النثروني

REMERCIEMENTS

En première lieu, Je remercie Allah tout puissant qui m'a donné le courage et la volonté de pouvoir accomplir ce travail.

Je tiens avant tout à remercier Monsieur **A. M. KERRIS**, Directeur Général du CRNB, de m'avoir autorisé à réaliser ce projet.

Je tiens à remercier vivement et sincèrement **Dr. ALGHEM HAMIDATOU** Lylia chercheur Sénior au Centre de Recherche Nucléaire de Birine qui a consacré beaucoup de temps, qu'il soit les discussions scientifiques et techniques et pour les orientations et la patience dans la lecture de ce mémoire.

Je remercie mon promoteur **PrBenmaamar Zoubir** pour nous avoir guidé la réalisation de cette étude et le soutien scientifique et moral qu'il nous a apporté.

De même je tiens à remercier les membres de jury pour l'honneur qui nous ont fait en acceptant de juger notre travail.

Je remercie aussitout mes collègues Zouranen Boussaad, Messaoudi Mohammed, Slamene Hocine, Chakour Abdelkader et Djabli Kamel, du laboratoire d'analyse par activation neutronique, pour leurs contributions dans les travaux d'analyse. Qu'ils trouvent ici ma sincère gratitude.

Dans le souci de n'oublier personne, que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, trouvent dans ces quelques lignes l'expression de ma profonde gratitude.

Dédicace

Ce mémoire est dédié

*À ma très chère mère, qui m'a donné tant de tendresse
et d'amour, que Dieu tout puissant lui accorde sa
sainte miséricorde.*

*À Mon cher père, en témoignage d'affection et de
reconnaissance.*

*À ma femme pour sa patience ainsi qu'à ma petite
fille Hiba.*

À mes frères.

À mes sœurs.

À toute la famille.

À tous mes amis.

BEGAA Samir

Table des matières

Résumé	
Remerciements	
Dédicace	
Liste des sigles et abréviations	
Table des matières	
List des tableaux	
Liste des figures	
Introduction général	01

CHAPITRE 1

CHOIX DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE ET DE L'ÉCHANTILLON

1.1. Choix d'une méthode d'analyse	03
1.1.1 Comparaison entre NAA avec d'autres techniques nucléaires	04
1.1.2 Critères de choix de l'analyse par activation neutronique	05
1.2. Choix de l'échantillon	06
1.2.1 Généralités sur la plante étudiée	06
1.2.2 Description de la plante	07
1.2.3 Répartition géographique de Pistacia lentiscus	08
1.2.4 Utilisation thérapeutique traditionnelle	08

CHAPITRE 2

RAYONNEMENTS GAMMA ET NEUTRONS

2.1. Interaction des neutrons avec la matière	09
2.1.1 Diffusion élastique	09
2.1.2 Diffusion inélastique	10
2.1.3 Réactions d'absorption	10
2.2. Interaction des photons gamma avec la matière	11

2.2.1 Effet photoélectrique	11
2.2.2 Effet Compton	12
2.2.3 Production de paire	12
2.3. Spectrométrie gamma	13
2.3.1 Principe d'un spectromètre gamma	13
2.3.2 Détection du rayonnement gamma	13
2.3.3 Chaîne de spectrométrie gamma	13
2.3.3.1 Module Haute tension	14
2.3.3.2 Détecteur	14
2.3.3.3 Préamplificateur	15
2.3.3.4 Amplificateur	15
2.3.3.5 Convertisseur Analogique-Numérique (ADC)	15
2.3.3.6 Analyseur multicanaux (MCA)	15
2.3.3.7 Oscilloscope	15

CHAPITRE 3

Etude théorique et pratique de la méthode AAN

3.1. Historique	16
3.2. Principe de la méthode	16
3.3. La réaction nucléaire (n, γ)	18
3.4. Équation fondamentale de NAA	19
3.5. Méthode absolue	22
3.6. Méthode relative	22
3.7. Domaines d'applications de la NAA	23
3.7.1 Domaine biologique	24
3.7.2 Domaine géologique et archéologique	24
3.7.3 Domaine de l'environnement	24
3.8. Caractéristiques de la INAA	25
3.9. Sources d'erreurs	25
3.10. Limites de détection	25
3.11. Méthode k_0 -AAN	26
3.11.1 Principe	26
3.11.2 Paramètres de la méthode k_0	29

CHAPITRE 4

Partie expérimental

4.1. Caractérisation des performances d'une spectrométrie gamma	31
4.1.1 Étalonnage en énergie	32
4.1.2 Résolution	34
4.1.3 Rapport Pic/Compton (P/C)	36
4.1.4 Efficacité Relative	36
4.1.5 Étalonnage en efficacité absolue d'un détecteur Ge(HP)	37
4.1.6 Détermination de la distance référence	38
4.2. les logiciels utilisés	42
4.2.1. Logiciel de spectrométrie gamma GENIE 2000	42
4.2.2 Logiciel HyperLab	45
4.2.3 Logiciel k0_IAEA	46
4.2.3.1 Description du programme	46
4.3. Préparation, irradiation et mesure des spectres des échantillons	48
4.3.1 Préparation des échantillons	48
4.3.2 Irradiation et mesure	49
4.3.3 Calcul de concentrations par k0-NAA	50
4.3.4 Résultats et Discussion	50
4.3.5 Evaluation des résultats et (CQ/AQ)	53
Conclusion général	56
Bibliographie	58

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

A	activité
AAN	analyse par activation neutronique
b	barn (1 E-24 cm ²)
0C	degré Celsius
c	coup, comptage
C	concentration
Cm	centimètre
Cpm	coup par minute
Cps	coup par seconde
DT	temps mort
E	énergie
eV	électronvolt
FWHM	largeur du pic mesuré à mi-hauteur de l'amplitude maximale.
I	Intégrales de résonance
M	Masses atomiques
n	neutron
Na	nombre d'Avogadro (6.023 x10 ²³ atomes / mole)
T1/2	Période demi-vie
TC	temps de comptage
TD	temps de décroissance
ϵ	Efficacité du détecteur
λ	constante de désintégration
σ	Section efficace
ϕ :	Le flux neutronique ;
$\epsilon(E)$	L'efficacité de la chaîne

m	La masse de l'élément dans l'échantillon
M	La masse atomique de l'élément analysé
A	Masse atomique de l'élément mesurée
w	La masse de l'élément dans l'échantillon ;
N_p	Nombre de coups sous le pic d'absorption totale,
w_e	Masse de l'échantillon,
q	Abondance isotopique
s	Section efficace
γ	taux d'embranchement
$\varepsilon(E)$	Efficacité de détection pour l'énergie E de l'installation de mesure
T	période
t_i, t_d, t_m	respectivement ; temps d'irradiation, de décroissance et de collection
m_e	masse de l'échantillon
m_s	masse du standard
N_e	comptage de l'élément dans l'échantillon analyse
N_s	comptage de l'élément dans le standard
α	paramètre de correction de la distribution du flux épi thermique par rapport à $1/E$

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Comparaison entre les méthodes nucléaire d'analyse en précision, teneurs et leurs masses.	04
Tableau 1.2 Taux d'applications de la méthode AAN en comparant avec d'autres techniques d'analyse	05
Tableau 3.1 : limites de détection en fonction des éléments dosés par AAN	17
Tableau 4.1 : les caractéristiques des détecteurs GC3520	32
Tableau 4.2 : les caractéristiques des sources utilisées.	32
Tableau 4.3 : Source radioactive de calibration l'Eu152	33
Tableau 4.4 : valeurs calculées et données par le fournisseur du FWHM	35
Tableau 4.5 : valeurs calculées et données par le fournisseur du rapport Pic/Compton	36
Tableau 4.6 : valeurs calculées et données par le fournisseur de l'efficacité relative	37
Tableau 4.7 : Les énergies des raies gamma et les rapports d'embranchement correspondants de la source de Ba-133	40
Tableau 4.8 : Valeurs calculées de l'efficacité et erreurs relatives associées pour les quatre (04) géométries	41
Tableau 4.9 : Résultats obtenus en (mg/kg) par la méthode K0- NAA du P. Lentiscus feuilles et P. Lentiscus Grains	52
Tableau 4.10 : Evaluation des résultats obtenus du standard CRM-GSV4 par les paramètres U-score et Z-score	54

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Représentation schématique du taux d'applications des techniques d'analyse nucléaires	04
Figure 1.2 : Pistacia Lentiscus (Darou)	07
Figure 1.3 : Description botanique de P. lentiscus	08
Figure 2.1 : Illustration schématique de l'effet photoélectrique	12
Figure 2.2 : Illustration schématique de l'effet Compton	12
Figure. 2.3 : Illustration schématique de l'effet de création de paire	13
Figure 2.4 : Un bloc de diagramme simple d'une chaîne de spectroscopie	14
Figure 3.1 : Processus de l'analyse par activation neutronique par la réaction (n, γ) de capture de neutron	17
Figure 3.2 : Protocole de la méthode d'analyse par activation neutroniqueINAA	18
Figure 4.1 : Courbe d'étalonnage en énergie visualisée par le logiciel Génie2000 pour le	33

détecteur GC3520 (La pente égale à 0.5 KeV /Canal)

Figure 4.2 : Détermination géométrique de la résolution d'un détecteur à l'énergie E_0	34
Figure 4.3 : Schéma de l'efficacité absolue en fonction de l'énergie en coordonnées logarithmiques	39
Figure 4.4 : Efficacité absolue d'un détecteur GC3520	42
Figure 4.5 : Exemple d'une fenêtre montre l'affichage d'un spectre.	44
Figure 4.6 : Exemple d'une fenêtre du logiciel HyperLab	46
Figure 4.7 : Exemple d'une fenêtre du logiciel k0-IAEA	47
Figure 4.8 : Procédure de préparation des échantillons de plantes	49
Figure 4.9 : Spectres de raies gamma collectés mesurés pendant 7200 sec	50
Figure 4.10 : Etude comparative des éléments majeurs	52
Figure 4.11 : Etude comparative des éléments mineurs	53
Figure 4.12 : Etude comparative des éléments de traces	53
Figure 4.13 : Comparaison entre les valeurs mesurées et recommandées de NIST-1573a	54
Figure 4.14 : Comparaison entre les valeurs mesurées et recommandées GSV4	55

INTRODUCTION

De part le monde, les nouvelles opportunités pour l'utilisation accrue des réacteurs de recherche s'accroissent sur la production des radio-isotopes et l'application dans différents domaines de la science utilisant des techniques d'analyse nucléaires installées autour de ces installations. L'Algérie, étant un état membre de l'Agence Internationale à l'Energie Atomique AIEA, dispose de deux réacteurs de recherche nucléaires Nur 1MW, basé à Draria et Es-Salam 15 MW à Ain Oussera qui sont exploités à des fins scientifiques. A l'échelle nationale, des plans stratégiques sont développés pour l'utilisation efficace de nos installations nucléaires Nur et Es-salam.

En 1992 date de l'inauguration et la divergence du réacteur Es-Salam dont l'année qui suit a enregistré le lancement des premiers essais des techniques d'analyse nucléaires INAA et DNC autour de cette installation.

Durant la première décennie, l'utilisation des deux techniques a connu un grand succès dans l'analyse des éléments majeurs, mineurs et traces dans des échantillons couvrant un large éventail d'application. De ce fait, le laboratoire NAA a contribué depuis son existence aux travaux d'investigation pour un grand nombre de projets de recherche et développement R&D et aussi à la prestation de service afin de satisfaire les demandes d'analyse impliquant les domaines suivants : géologie, environnement, exploration minière, santé, nutrition, etc. [1]

Le travail engagé dans ce mémoire consiste à l'analyse des végétaux basée sur l'analyse par activation neutronique (NAA). Il s'agit d'appliquer cette technique pour déterminer la composition de la plante *Pistacia lentiscus*. Le mémoire a fait l'objet d'étude théorique et expérimentale de la méthode NAA utilisant la technique k₀-NAA comme outils analytiques pour l'analyse élémentaire des deux types de plante.

La méthodologie suivie dans ce travail, est focalisée en termes de quatre chapitres sur les aspects suivants :

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique concernant les techniques d'analyses nucléaires et le choix d'une méthode d'analyse. Egalement une étude bibliographique sur les échantillons d'intérêt tels que la plante *Pistacia lentiscus*.

Le second chapitre est consacré sur les principes et les équations des différents types d'interaction des neutrons avec la matière et l'interaction des photons gamma avec la matière.

Le troisième chapitre sera consacré exclusivement à l'étude détaillée (principes, équations des concentrations, limites de détection, domaines d'application, etc.) des différentes techniques de la méthode d'analyse par activation neutronique INAA et k_0 -NAA

Dans le dernier chapitre, réservé à la partie expérimentale, on passera en revue deux parties dont la première sera consacrée à l'étalonnage des chaînes de spectrométrie gamma qui seront prêts dans la phase collection des spectres mesurés à partir des échantillons radioactifs. Les sources gamma multi et mono-énergie sont utilisées pour l'étalonnage en énergie et en efficacité pour différentes distances source-détecteur. Le logiciel Génie 2k est un programme utilisé pour l'acquisition des spectres gamma collectés des échantillons ou sources radioactifs. Les étapes de l'étalonnage ont été bien décrites dans ce chapitre quant à la seconde partie, elle sera consacrée à l'analyse élémentaire des échantillons de grains et des feuilles de la plante *Pistacia lentiscus* .L, Par la technique k_0 -NAA et les discussions correspondent à la deuxième partie de ce chapitre.

Une importante approche a été adoptée pour la validation des résultats obtenus en assurant l'aspect le contrôle qualité du travail réalisé. Ceci a été réalisé à travers l'analyse des CRM (certified referencematerial) afin d'examiner la traçabilité de l'analyse incluant toutes les phases du travail.

Finalement, une conclusion générale avec les perspectives envisagées seront exposées.

CHAPITRE 1

CHOIX DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE ET DE L'ÉCHANTILLON

1.1. Choix d'une méthode d'analyse :

Il existe divers critères pour choisir la méthode la plus adaptée. Le choix dépend de l'objectif de la mesure, des moyens dont on dispose et des contraintes extérieures (réglementation par exemple) [1,3].

Compte tenu de leurs faibles quantités, *les éléments traces* sont presque toujours mesurés en utilisant une propriété physique bien spécifique. Les propriétés les plus couramment mises à contribution sont :

- La masse de l'élément
- Les propriétés optiques
- L'énergie des rayons X de l'élément
- La radioactivité de l'élément

Les techniques qui permettent de mesurer les éléments de traces sont :

- Spectrométrie d'absorption atomique (AAS)
- Spectrométrie d'émission atomique (AES)
- Spectrométrie de fluorescence (AFS)
- Émission de rayon X induites par proton (PIXE)
- Analyse par activation neutronique (NAA)
- La spectrométrie de masse (MS)

Les techniques proposées peuvent être classées en deux catégories :

- A. Celles qui analysent un élément à la fois ; ce sont les méthodes optiques et la spectrométrie d'absorption atomique.
- B. Celles qui permettent de mesurer plusieurs éléments simultanément, ce sont les méthodes de mesure de l'énergie des rayons X et la radioactivité de même que la spectrométrie de masse [2].

Dans le domaine de l'environnement, les méthodes multiélémentaires sont préférées aux méthodes d'analyse monoélémentaires car elles permettent de relever les corrélations qui pourraient exister entre les éléments de traces [2].

1.1.1 Comparaison entre NAA avec d'autres techniques nucléaire

Il existe divers critères pour choisir la méthode la plus adaptée. Le choix dépend de l'objectif de la mesure, des moyens dont on dispose et des contraintes extérieures (réglementation par exemple). Compte tenu de leurs faibles quantités, les éléments traces sont presque toujours mesurés en utilisant une propriété physique bien spécifique. Les propriétés les plus couramment mises à contribution sont :

La masse de l'élément, les propriétés optiques, l'énergie des rayons de l'élément et la radioactivité de l'élément

Le tableau (1.2) compare quelques méthodes vis à vis de la précision, de la gamme de teneurs et de la masse d'échantillon nécessaire.

Tableau 1.1 : Comparaison entre les méthodes nucléaire d'analyse en précision, teneurs et leurs masses. [3]

Technique	Précision (%)	Gamme de teneurs (g)	Masse d'échantillons
Analyse par activation neutronique	2 à 10	$> 10^{-12}$	Quelque mg à quelque g
Spectrométrie de masse	20 à 30	10^{-3} à 10^{-9}	Quelque mg
Spectrométrie de masse avec dilution isotopique	1 à 5		Quelque mg
Coulométrie à intensité contrôlée	1	$> 10^{-4}$	Quelque μg à Quelque mg
Fluorescence x	1 à 2		Quelque mg
Spectrométrie d'émission	5 à 10	10^{-1} à 10^{-7}	Quelque mg
Spectrométrie atomique sur flamme	1 à 10	$> 10^{-2}$	Quelque mg

Le domaine d'analyse a largement bénéficié des applications des techniques nucléaires. Parmi ces techniques d'analyses, on trouve l'analyse par activation neutronique (NAA), qui est pourvue de quelques caractéristiques la rendant une des techniques les plus utilisées et les plus fiables, voir tableau[1.1]. Cette méthode a l'avantage de pouvoir se contenter de très faibles quantités de matière, tout en conservant ses qualités de sûreté et de reproductibilité.

1.1.2 Critères de choix de l'analyse par activation neutronique

Ses critères sont les suivants :

- Une grande sensibilité permettant de doser de faibles concentrations,
- Une bonne exactitude si les paramètres sont maîtrisés,
- Une grande sélectivité si les paramètres sont maîtrisés,
- Bonne précision,
- Bonne reproductibilité,
- Rapidité quand les isotopes utilisés sont de période courte,
- Intérêt économique des analyses non destructives.

Le tableau 1.3 montre le taux d'applications de la technique AAN par rapport à d'autres méthodes d'analyse pour les laboratoires NIST et AIEA [4]. Une meilleure représentation est faite dans la figure 1.3 pour bien illustrer le taux d'applications des techniques d'analyse nucléaires entre deux laboratoires NIST et AIEA les plus reconnus à l'échelle internationale.

Tableau 1.2 : Taux d'applications de la méthode AAN en comparant avec d'autres techniques d'analyse [4]

Laboratoire	AAN	AAS	XRF	AES	MS	Autres
NIST	73,9	10	3,4	7,4	0,6	4,8
IAEA	46,1	37,6	6,5	4,7	3,8	3,6

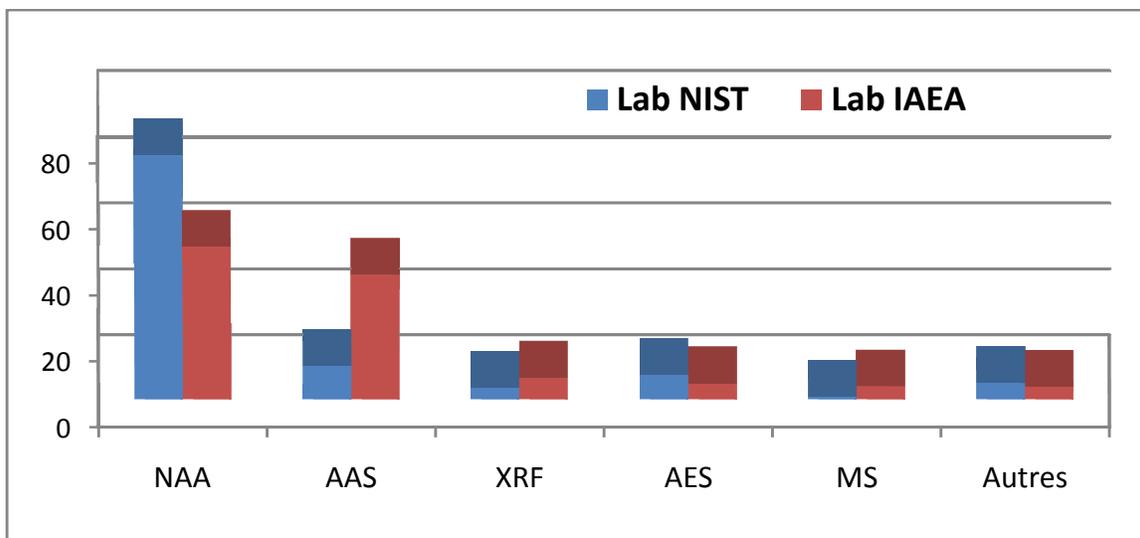


Figure 1.1 : Représentation schématique du taux d'applications des techniques d'analyse nucléaires

La figure (1.1) révèle que la méthode NAA est la plus utilisée par rapport aux techniques AAS, XRF, AES, MS et d'autres outils analytiques. Ceci confirme la popularité de la méthode AAN vu les avantages qu'elle possède.

1.2. Choix de l'échantillon

1.2.1 Généralités sur la plante étudiées

Pistacia lentiscus (Darou)

Nom locale : Darou

Nom français : Arbre au mastic.

Nom Anglais: Chios mastic tree

Famille : ANACARDIACEAE –

La famille du sumac [5]



Figure1.2 : Pistacia Lentiscus (Darou)

1.2.2 Description de la plante

Pistacia Lentiscus, Darou en arabe local, appartenant à la famille de Térébinthacées (Leprieur, 1860), est un arbrisseau vivace de trois mètres de hauteur, ramifié, à odeur de résine fortement âcre. Pistacia Lentiscus est particulièrement représentatif des milieux les plus chauds du climat méditerranéen que l'on retrouve en association avec l'Oléastre (olivier sauvage), la salsepareille et le myrte dans un groupement végétal nommé "l'Oléo lentisque" (l'Oléo-Lentiscetum des phytosociologues), mais également dans les boisements clairs à Pin d'Alep ou d'autres formations de garrigues basses (Chêne vert). Pistacia lentiscus est caractérisée par

-Ecorce : Rougeâtre sur les jeunes branches et vire au gris avec le temps. Quand on incise l'écorce la plante laisse s'écouler une résine irritante non colorée à odeur forte.

-Branches tortueuses et pressées, forment une masse serrée.

- Feuilles : Sont persistantes, composées, et possèdent un nombre pair de folioles (4 à 10) d'un vert sombre, elliptiques, obtuses, luisantes en dessus, glabres, coriaces et dont le pétiole est bordé d'une aile verte. On trouve des pieds mâles et femelles distincts (espèce dioïque) qui fleurissent en grappes denses en mois de Mai.

- Fleurs : Les fleurs unisexuées d'environ trois mm de large se présentent sous forme de grappe, Elles apparaissent au printemps et sont très aromatiques, forment des racèmes de petite taille à l'aisselle des feuilles. [6]



Figure1.3 : Description botanique de *P. lentiscus*.

1.2.3 Répartition géographique de *Pistacia lentiscus*

Pistacia lentiscus est un arbrisseau que l'on trouve couramment en sites arides Asie et région méditerranéenne de l'Europe et d'Afrique, jusqu'aux Canaries. *Pistacia lentiscus* pousse à l'état sauvage dans la garrigue et sur les sols en friche. On le retrouve sur tout type de sol, dans l'Algérie subhumide et semi-aride plus précisément dans le bassin du Soummam en association avec le pin d'Alep, le chêne vert et le chêne liège.

1.2.4 Utilisation thérapeutique traditionnelle

Les médecines traditionnelles pratiquées de part et d'autre des rives de la méditerranée, attribuées au lentisque des vertus dans le traitement des ulcères, des plaies et brûlures légères. La médecine traditionnelle algérienne utilise surtout l'huile grasse obtenue par expression des fruits de lentisque dans le traitement des petites blessures, brûlures légères et érythèmes. L'huile est aussi employée par voie orale contre les problèmes respiratoires d'origine allergique et les ulcères de l'estomac. Ces usages sont surtout répandus à l'Est du pays (région d'El-Milia, Skikda, Guelma). L'huile est également très utilisée pour les mêmes indications en Tunisie. [6]

CHAPITRE 2

RAYONNEMENTS GAMMA ET NEUTRONS

Pris dans son sens le plus général, le terme de rayonnement désigne la propagation d'énergie à travers l'espace. Cette énergie rayonnée possède un double caractère corpusculaire et ondulatoire.

Les rayonnements corpusculaires sont constitués par des masses matérielles en mouvement. Les rayonnements ondulatoires, champ électromagnétique (lumière visible, rayons X, rayons γ , etc.) sont des ondes élastiques [7].

2.1. Interaction des neutrons avec la matière

Pour comprendre le phénomène d'activation des métaux, il importe de faire un rappel sur l'interaction des neutrons avec la matière. Le neutron est électriquement neutre et n'est donc pas soumis au processus d'interaction coulombienne avec les électrons du cortège atomique la seule interaction importante est celle qui s'effectue sur les noyaux ; elle peut se faire de deux façons différentes :

- Par le phénomène de diffusion qui peut être élastique ou inélastique,
- Par le phénomène d'absorption.

Le phénomène qui nous intéresse dans cette étude est le phénomène d'absorption et particulièrement la capture radiative.

2.1.1 Diffusion élastique

Avec la réaction de capture radiative (n, γ), c'est la seule réaction qui peut avoir lieu avec des neutrons de n'importe quelle vitesse.

Dans la diffusion élastique, le neutron et le noyau se comportent comme de petites balles élastiques impénétrables, et le phénomène relève donc les lois de la mécanique classique. Le neutron communique une partie de son énergie cinétique et se trouve ainsi ralenti. Cette diffusion joue un rôle très important dans le ralentissement des neutrons dans les réacteurs.

2.1.2 Diffusion inélastique

Le neutron incident est capturé ; il se forme un noyau composé, et un neutron est ensuite réémis mais avec une énergie cinétique plus faible que celle qui correspondait à une diffusion élastique. Le noyau résiduel est laissé dans un état excité ; il revient à son état fondamental en émettant un ou plusieurs photons gamma.

Si l'énergie du neutron incident est inférieure à celle qui correspond au niveau excité le plus bas du noyau composé, seule la diffusion élastique peut se produire. Par contre, si T' , l'énergie cinétique de la particule incidente dans le système du centre de masse, est supérieure à la valeur qui correspond au premier niveau excité, la diffusion inélastique devient possible.

2.1.3 Réactions d'absorption

On distingue deux phénomènes : la capture et la fission [8].

- **Capture radiative (n, γ)**

C'est la réaction qui conduit à la formation d'un isotope ; le noyau cible s'approprie le neutron incident et élimine instantanément l'excès d'énergie par émission d'un rayonnement gamma dit *prompt*.

Dans cette interaction, le rapport N/Z du noyau cible augmente d'une unité. Si le noyau cible se trouve au voisinage de la limite supérieure de stabilité, le noyau produit, qui est un émetteur du rayonnement gamma, peut être radioactif β^- .

- **Réactions (n, p)**

La réaction n'est possible que si l'énergie fournie au noyau cible est suffisante pour que le proton puisse traverser la barrière de potentiel du noyau composé ; la hauteur de la barrière de potentiel est d'autant plus basse que la charge du noyau est plus petite, donc ces réactions ne sont observables qu'avec des noyaux légers.

Pour un grand nombre de réactions (n, p) endoénergétiques, le seuil tombe dans la zone des neutrons rapides. La section efficace de capture augmente depuis la valeur du seuil, puis demeure constante lorsque l'énergie devient supérieure à la somme du seuil et de la hauteur de la barrière de potentiel.

- **Réactions (n, α)**

La barrière de potentiel étant deux fois plus haute pour une particule α que pour un proton, seules sont observables les réactions avec des noyaux légers et suffisamment exoénergétiques. C'est le cas de ^{10}B et ^6Li . La réaction $^6_3\text{Li}(n, \alpha)^3_1\text{H}$ est utilisée pour fabriquer le tritium.

- **Réactions de production des neutrons**

Au-delà de 10 MeV dans le système laboratoire, apparaissent de nouvelles interactions. On considérera uniquement le cas de la réaction $(n, 2n)$ qui présente un certain intérêt pratique, et qui est réalisable avec les neutrons obtenus dans les accélérateurs de faibles énergies.

Le seuil de la réaction correspond à l'énergie de liaison du neutron dans le noyau cible ; cette énergie de liaison est comprise entre 1.67 MeV (cas de ^9Be) et 20 MeV (cas de ^{12}C). Le noyau produit est un isotope du noyau cible, moins riche en neutrons, donc en général émetteur β^+ .

- **Fission**

Le phénomène de fission se base sur le processus dans lequel les noyaux lourds se scindent en fragments avec une libération d'énergie thermique [9]. Ce phénomène est le principe de fonctionnement des réacteurs nucléaires de fission pour produire de l'énergie [10].

2.2. Interaction des photons gamma avec la matière

L'émission des rayonnements γ , constitué par un photon d'énergie $h\nu$, caractérise la transition radiative d'un noyau excité ; c'est un mécanisme de désexcitation nucléaire [11].

Les trois plus importantes interactions entre les rayons gamma et la matière sont [12] :

- L'effet photoélectrique.
- L'effet Compton.
- La production de paire.

2.2.1 Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique est une interaction entre un photon incident et un électron de la matière. Le photon disparaît et libère un électron appelé photoélectron ; ce dernier emporte presque la totalité de l'énergie du photon incident diminué de l'énergie de liaison de l'électron. Ce type d'interaction concerne les couches profondes de l'atome tel que K et intéresse surtout les photons d'énergie faible.

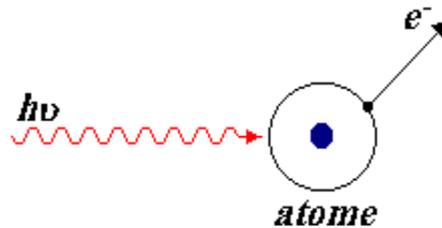


Figure 2.1 : Illustration schématique de l'effet photoélectrique.

2.2.2 Effet Compton

L'effet Compton est la collision entre un photon et un électron libre ou peut lier. Après la collision, le photon change de direction et donne une certaine valeur d'énergie à l'électron. Le photon prend une énergie plus ou moins grande selon l'angle de diffusion.

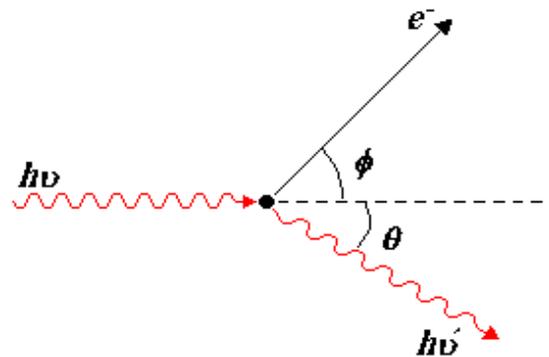


Figure 2.2 : Illustration schématique de l'effet Compton.

2.2.3 Production de paire

Lorsqu'un photon d'énergie suffisamment élevée pénètre dans le champ électrique intense au voisinage d'un noyau, il disparaît en se convertissant en une paire électron/positron.

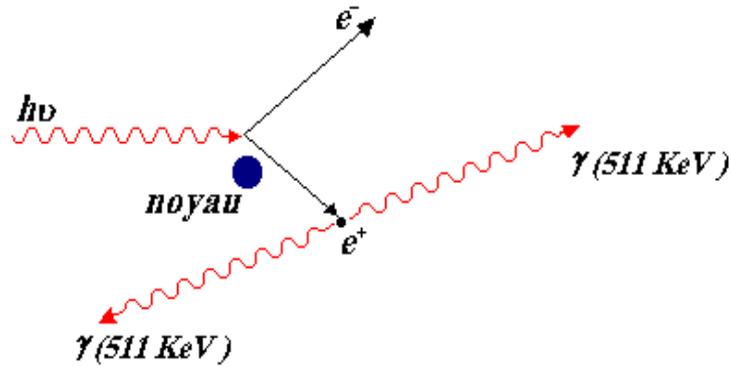


Figure. 2.3 : Illustration schématique de l'effet de création de paire.

2.3. Spectrométrie gamma

La spectrométrie gamma est une technique très utilisée pour analyser les échantillons de l'environnement radioactif qui peuvent être soit de composition minérale, organique ou synthétique. Elle a l'avantage de permettre aussi bien l'identification que la quantification des radioéléments présents dans l'échantillon considéré [13].

2.3.1 Principe d'un spectromètre gamma

Les émissions gamma ont des niveaux d'énergie bien définie. En effet un noyau peut émettre plusieurs rayonnements gamma, mais chacun de ces derniers est caractérisé par sa propre énergie [13].

2.3.2 Détection du rayonnement gamma

Les photons gamma sont des rayonnements indirectement ionisants qui sont détectés à travers les électrons qu'ils génèrent en interagissant avec le milieu détecteur. Un spectromètre est un système électronique qui permet de classer les impulsions de sortie en fonction de leurs amplitudes. On obtient ainsi un spectre d'émission formé de pics photoélectriques et de plateau Compton. L'identification des différents radioéléments est effectuée en fonction de l'énergie des photons.

2.3.3 Chaîne de spectrométrie gamma

La chaîne de mesure est composée d'un détecteur à semi-conducteur et de l'électronique associée incluant un préamplificateur, un amplificateur, un convertisseur analogique/ Digital (ADC), un analyseur multicanaux (MCA), une haute tension de polarisation du détecteur et un Oscilloscope (voir figure (II.4))

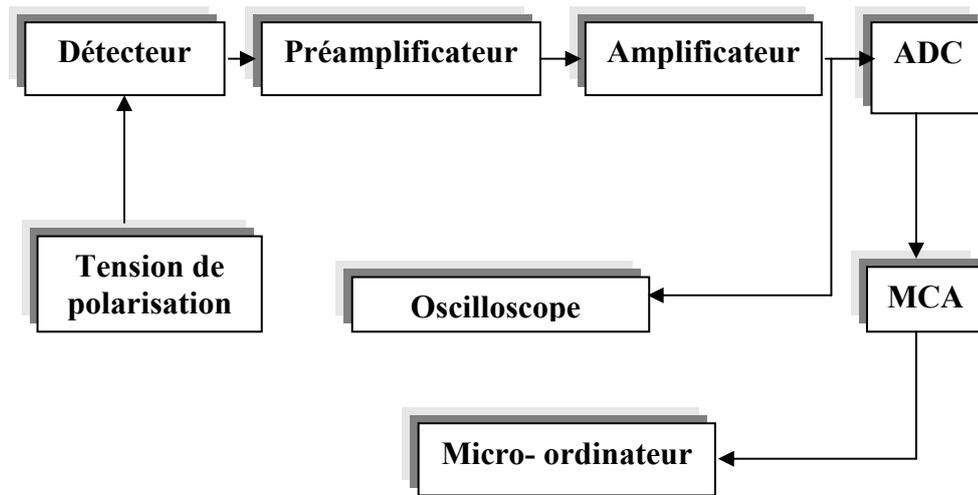


Figure 2.4 : Un bloc de diagramme simple d'une chaîne de spectroscopie.

2.3.3.1 Module Haute tension

Ce module permet la polarisation du détecteur germanium.

2.3.3.2 Détecteur

Le détecteur se compose essentiellement d'un cristal en germanium de haute pureté HPGe. Lors de l'interaction des photons avec la matière du détecteur, un grand nombre de paires électron-trous est produit ce qui permet la génération d'une impulsion de courant [2].

Sa fonction est de convertir l'énergie déposée par le photon gamma en une impulsion électrique.

Les détecteurs utilisés en spectrométrie γ ont la caractéristique de convertir l'énergie déposée en un signal de sortie proportionnel. Les spectromètres progressent au rythme du développement des outils expérimentaux associés.

Le choix d'un détecteur est dicté par l'objectif de l'étude. Dans notre cas, on s'intéresse à l'identification et la quantification des différents énergies émis par les radionucléides présent dans l'échantillon, un grand pouvoir de résolution s'impose, d'où l'utilisation des détecteurs à semi-conducteur en l'occurrence les germanium hyper pure HPGe qui présente une très haute résolution[13].

2.3.3.3 Préamplificateur

Pour que le signal électrique provenant du détecteur soit utilisable il faut le transformer en impulsion de tension. En fait le signal subit une première amplification linéaire dans le préamplificateur. Afin de diminuer les pertes de charges dues au câble, le préamplificateur est placé à la sortie du détecteur.

2.3.3.4 Amplificateur

Sa fonction pour la spectroscopie nucléaire est de prendre en charge un signal de bas niveau, disponible aux bornes du préamplificateur pour l'amener après amplification à une mise en forme gaussienne exploitable.

2.3.3.5 Convertisseur Analogique-Numérique (ADC)

Son rôle est de générer des d'impulsions dont le nombre est proportionnel à la hauteur de l'impulsion délivrée par l'amplificateur. Ainsi, l'amplitude de l'impulsion qui arrive de l'amplificateur est convertie en un nombre digital qui est mémorisé et affiché sous forme d'un spectre d'impulsions sur le MCA.

2.3.3.6 Analyseur multicanaux (MCA)

Il est basé sur trois fonctions, chacune à sa propre mémoire ROM contenant les instructions d'opération, l'autre mémoire appelé RAM est utilisée pour l'acquisition, le stockage et les paramètres d'analyse. La mémoire de MCA est arrangée en série de canaux, chaque canal est capable de stocker Jusqu'à 20^{20} impulsions.

Le MCA affiche pendant la période du comptage le pourcentage du temps mort et le temps d'acquisition [13].

2.3.3.7 Oscilloscope

L'Oscilloscope est un élément très important dans la spectroscopie nucléaire. Il permet de visualiser l'impulsion délivrée par le préamplificateur et l'amplificateur. Si la forme de l'impulsion émanant de l'amplificateur n'est pas gaussienne, elle affectera la résolution de la chaîne de spectrométrie et des mesures doivent être prises pour réétalonner électroniquement ce module.

CHAPITRE 3

ETUDE THEORIQUE ET PRATIQUE DE LA METHODE NAA

L'Analyse par Activation Neutronique (NAA) est une méthode analytique qui permet de déterminer les concentrations d'éléments chimiques dans une grande variété de matériaux. Indépendamment de leur état d'oxydation ou de l'emplacement physique. La NAA permet de détecter beaucoup d'éléments aux concentrations extrêmement faibles.

L'échantillon est d'abord rendu radioactif par bombardement avec des projectiles nucléaires. Puis les isotopes radioactifs créés sont identifiés et leurs concentrations élémentaires sont déterminées par l'analyse de spectre de rayons gamma qu'ils émettent.

On mesure donc à l'aide d'un détecteur semi-conducteur au germanium le spectre de rayons gamma émis lors de la désexcitation du noyau final. On choisit la mesure pourcha que élément un pic photoélectrique, le plus intense. Et le plus dégagé des chevauchements correspondant à l'absorption d'un rayon γ par le détecteur. L'aire sous ce pic est une mesure de l'abondance de l'élément initial. [14]

3.1. Historique

La méthode d'Analyse par Activation Neutronique remonte à la découverte de la radioactivité artificielle par Frédéric et Irène Joliot-Curie en 1934 à Paris en 1967. La méthode n'a pris son essor pratique dans les applications à la géochimie et à l'archéologie que vers le mi des années 60 avec le développement des semi-conducteurs. La mise au point de détecteurs de rayons gamma au germanium ont apporté un progrès considérable dans la résolution des spectres et le développement d'analyseurs multicanaux et de l'électronique à bas bruit de fond. Egalement, et dans la même époque, le développement de l'informatique a permis de traiter d'énormes quantités de données en particulier à corriger les temps de décroissance radioactive et à résoudre les cas de chevauchement de pics dans les spectres. Les travaux de recherche liés aux développements et applications de la méthode AAN sont nombreuses publiés dans des revues scientifiques. Entre les années 1935 et 1970, le nombre de publications dans ce domaine a été multiplié.

3.2. Principe de la méthode

Le principe de l'analyse par activation neutronique consiste à irradier l'échantillon à analyser, contient l'élément A_ZX , par un flux neutronique (thermiques ou rapide), et à mesurer l'activité des rayonnements émis par le radionucléide lors de sa décroissance. En effet, lorsque le noyau A_ZX est bombardé par un neutron, un noyau composé excité ${}^{A+1}_Z X^*$ se forme. La désexcitation du noyau composé produit un noyau ${}^{A+1}_Z X$ radioactif accompagnée de l'émission d'un rayonnement gamma appelé *gamma prompt* (prompt gamma ray). Le noyau produit lui-même se désintègre par décroissance β^- et γ ce dernier est appelé *rayonnement gamma retardé* (delayed gamma ray) voir la figure (3.1)

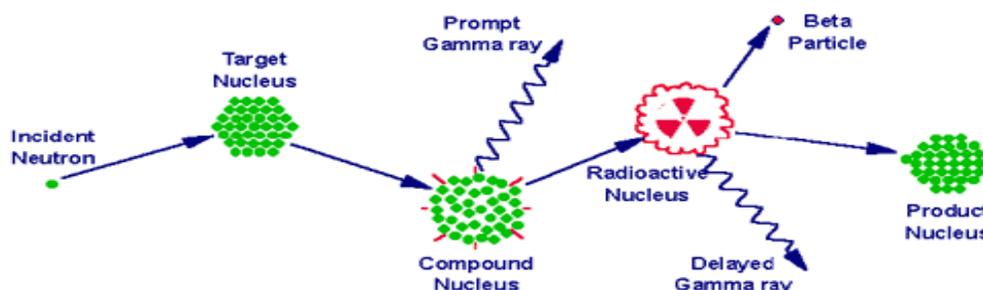


Figure 3.1 : Processus de l'analyse par activation neutronique par la réaction (n, γ) de capture de neutron.

Les limites de détection estimées par INAA suite à une irradiation dans un réacteur de flux de neutrons de 1×10^{13} n/cm².s sont données dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : limites de détection en fonction des éléments dosés par AAN

Sensibilité (picogrammes)	Eléments
1	Dy, Eu
1 - 10	In, Lu, Mn
10 - 100	Au, Ho, Ir, Re, Sm, W
100 - 10 ³	Ag, Ar, As, Br, Cl, Co, Cs, Cu, Er, Ga, Hf, I, La, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Yb
10 ³ - 10 ⁴	Al, Ba, Cd, Ce, Cr, Hg, Kr, Gd, Ge, Mo, Na, Nd, Ni, Os, Pd, Rb, Rh, Ru, Sr, Te, Zn, Zr
10 ⁴ - 10 ⁵	Bi, Ca, K, Mg, P, Pt, Si, Sn, Ti, Tl, Xe, Y
10 ⁵ - 10 ⁶	F, Fe, Nb, Ne
10 ⁷	Pb, S

L'énergie du rayonnement gamma émis, identifie l'élément émetteur et son intensité est proportionnelle à sa quantité dans l'échantillon. Pour accomplir une analyse par activation neutronique, il est nécessaire de suivre les étapes de protocole de la méthode figure 3.2.

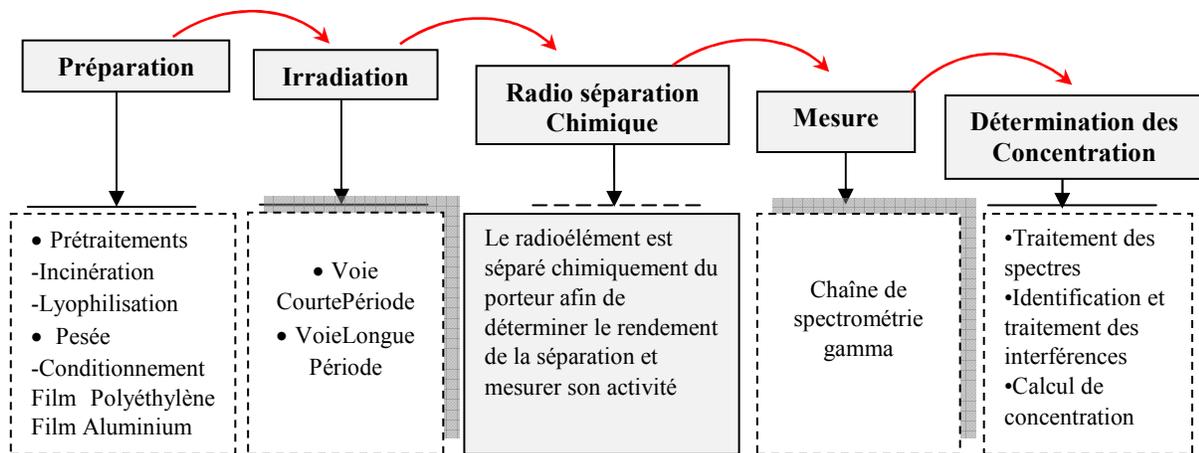


Figure 3.2 : Protocole de la méthode d'analyse par activation neutronique *NAA*

Plusieurs procédures analytiques entretenues dans les travaux de recherche au sein du laboratoire AAN du CRNB sont liées à la matrice étudiée. La manière de traitement des substances biologiques ou géologiques en termes de préparation est totalement différente et exige un protocole approprié.

Dans ce travail, les échantillons analysés sont de matrice biologique. En effet, selon les moyens existants sur le plan procédures, nous avons appliqué le protocole d'analyse mentionné dans la figure 3.2.

3.3. La réaction nucléaire (n, γ)

Le taux R de réaction (n, γ) par cible (s^{-1}), après l'irradiation, dans un échantillon où l'atténuation est négligeable est:

$$R = \int_0^{\infty} n(v)v\phi(v)dv = \int_0^{\infty} \sigma(v)\phi'(v)dv = \int_0^{\infty} \sigma(E)v\phi'(E)dE$$

Avec :

$n(v) dv$ = la densité neutronique pour les neutrons qui ont la vitesse comprise entre v et $v+dv$;

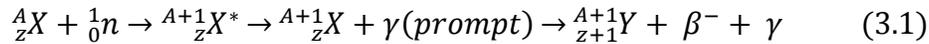
$\sigma(v)$ = la section efficace pour la réaction (n, γ), en cm^{-1} , et pour la vitesse neutronique v ;

$\sigma(E)$ = la section efficace pour la réaction (n, γ), en cm^2 et pour l'énergie E ;

$\varphi'(v)$ = le flux neutronique pour les neutrons qui ont la vitesse comprise entre v et $v+dv$;

$\varphi'(E)$ = le flux neutronique pour les neutrons qui ont l'énergie comprise entre E et $E+dE$:[14]

La technique *NAA* est basée sur la détection des rayons gamma retardés émis par le radioisotopes ${}_{z+1}^{A+1}Y$ produit [15].



L'énergie du rayonnement gamma émis, identifie l'élément émetteur, son intensité est proportionnelle à sa quantité dans l'échantillon.

Une bonne analyse est sujette non seulement à une lecture du spectre et à un bon choix des paramètres de mesure (chaîne de détection et un logiciel de traitement) mais aussi une préparation minutieuse des échantillons et standards à analyser. Pour accomplir une analyse par activation neutronique, il est recommandé de suivre les étapes données dans le plan présenté par la figure (I.1) [16].

3.4. Équation fondamentale de NAA

Si on irradie par un flux neutronique thermique, une substance qu'on suppose mono-élément dans un réacteur nucléaire. Quelle que soit la nature du radionucléide produit, il faut connaître, en fonction du temps, l'activité produite. Soit une cible mince, d'une surface de 1 cm^2 et d'épaisseur dx ; n est ; par unité de volume, le nombre d'atomes concernés par la réaction nucléaire ; la cible contient donc ndx atomes cible. Soit ϕ le débit de fluence des neutrons, σ la section efficace de capture donnant naissance au radionucléide. Il se produit alors $\sigma\phi ndx$ interaction par seconde.

Soit N_r le nombre d'atomes de radiatifs, qui ont une constante de désintégration λ , présents dans la cible. Entre t et $t + dt$, $\sigma\phi ndx dt$ atomes de radionucléide sont produit, et $\lambda N_r dt$ sont disparus [17].

$$\frac{dN_r}{dt} = \sigma\phi ndx - \lambda N_r \quad (3.2)$$

On peut écrire l'équation précédente, sous la forme :

$$\frac{dN_r}{dt} = \sigma\phi N_0 - \lambda N_r \quad (3.3)$$

Avec :

$$\phi N_0 = \varphi n dx \quad (3.4)$$

ϕ : Le flux neutronique ;

N_0 : Nombre d'atomes du nucléide dans la cible.

La solution de l'équation différentielle (III. 3) en prenant comme instant initial celui au débute l'irradiation ($N_0 = 0$), donne :

$$N_r(t) = \frac{\sigma \phi N_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (3.5)$$

Par définition l'activité de la cible est :

$$A(t) = \lambda N_r(t) \quad (3.6)$$

Donc,

$$A(t) = \sigma \phi N_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (3.7)$$

Après l'irradiation, la substance est transférée vers l'installation de détection pour être mesurée à l'aide d'une chaîne de spectrométrie gamma. Durant le transfert, l'échantillon aura perdu de son activité (décroissance radioactive). A un instant t pendant la décroissance, l'activité de la cible, en prenant comme une nouvelle condition initiale l'activité produite après le temps d'irradiation t_i , deviendra :

$$A_d(t) = A_i(t_i) e^{-\lambda t} \quad (3.8)$$

D'où

$$A_d(t) = \sigma \phi N_0 (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t} \quad (3.9).$$

Pendant la mesure (collection du spectre) l'activité de la cible, en prenant, aussi, comme une nouvelle condition initiale l'activité après le temps de décroissance t_d , deviendra :

$$A_c(t) = A_d(t_d) e^{-\lambda t} \quad (3.10)$$

D'où :

$$A_c(t) = \sigma \phi N_0 (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} e^{-\lambda t} \quad (3.11)$$

Le nombre total de désintégration, pendant la durée de la collection t_m est l'intégrale de $A_c(t)$ sur l'intervalle $[0, t_m]$.

$$N_t = \int_0^{t_m} A_c(t) dt \Rightarrow N_t = \frac{A_d(t_d)}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_m})$$

D'où :

$$N_t = \frac{\sigma\phi N_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m}) \quad (3.12)$$

Le radionucléide peut être un émetteur de plusieurs rayons gamma d'énergies différentes (plusieurs pics photoélectriques apparaissent sur le spectre gamma). Si on s'intéresse à une seule énergie, il faut introduire un facteur appelé le taux d'embranchement γ , l'équation (1.11) devient :

$$N_g = \frac{\sigma\phi N_0 \gamma}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m}) \quad (3.13)$$

L'efficacité de la chaîne de mesure $\varepsilon(E)$ dépend de l'énergie des rayonnements gamma. Elle est définie par :

$$\varepsilon(E) = \frac{\text{Nombre des photons détectés } (N)}{\text{nombre des photons émis } (N_g)}$$

$$N = \varepsilon(E) N_g \quad (3.14)$$

La substitution de l'équation (3.14) dans l'équation (3.13) donne, en fonction des caractéristiques nucléaires du nucléide dosé et de la chaîne de mesure, la relation suivante :

$$N = \frac{\sigma\phi N_0 \gamma \varepsilon(E)}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m}) \quad (3.15)$$

On peut exprimer le nombre des atomes des nucléides N_0 dans la cible comme :

$$N_0 = \frac{\mathcal{N}_a m \theta}{M} \quad (3.16)$$

Avec :

\mathcal{N}_a : Le nombre d'Avogadro ;

m : La masse de l'élément dans l'échantillon ;

θ : Rapport isotopique ;

M: La masse atomique de l'élément analysé.

$$N = \frac{\sigma \phi \mathcal{N}_a m \theta \gamma \varepsilon(E)}{\lambda M} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m}) \quad (3.17)$$

C'est l'équation fondamentale de l'analyse par activation neutronique.

3.5. Méthode absolue

La concentration de l'élément dosé dans un échantillon est :

$$C = \frac{m}{m_e} \quad (3.18)$$

Où :

m_e : La masse de l'échantillon ;

D'après l'équation (16), m s'écrit :

$$m = \frac{\lambda MN}{\sigma \phi \mathcal{N}_a \theta \gamma \varepsilon(E) (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m})} \quad (3.19)$$

Donc :

$$C = \frac{\lambda MN}{\sigma \phi \mathcal{N}_a \theta \gamma \varepsilon(E) m_e (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m})} \quad (3.20)$$

C'est la concentration de l'élément donnée par la méthode absolue.

La concentration peut être déterminée si on connaît le flux, la section efficace de capture, etc. Mais la précision sur la concentration est liée aussi à la détermination de ces paramètres, qui génèrent des erreurs importantes. Ces facteurs représentent un inconvénient majeur du dosage par cette méthode.

3.6. Méthode relative

La méthode relative est simple et rapide. Dans cette dernière approche, un standard contenant une quantité connue d'un élément à être déterminé est irradié avec l'échantillon dans les mêmes conditions. On suppose que le flux neutronique, les temps d'irradiations, et les autres variables associées au comptage sont constants, pour le standard et l'échantillon [18].

On peut alors écrire l'équation (I.20), pour un élément dosé contenu dans le standard et l'échantillon, comme suit :

$$C_e = \frac{\lambda M N_e}{\sigma \phi N_a \theta \gamma \varepsilon(E) m_e (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m})} \quad (3.21)$$

C_e et N_e sont la concentration et le comptage de l'élément dosé dans l'échantillon.

$$C_s = \frac{\lambda M N_s}{\sigma \phi N_a \theta \gamma \varepsilon(E) m_s (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m})} \quad (3.22)$$

C_s et N_s sont la concentration et le comptage de l'élément dosé dans le standard.

m_s : La masse de l'échantillon.

On divise l'équation (3.21) sur l'équation (3.22) on trouve :

$$C_e = C_s \frac{N_e m_s}{N_s m_e} \quad (3.23)$$

C'est la concentration de l'élément dosé dans l'échantillon donnée par la méthode relative.

Cette méthode présente une précision meilleure par rapport à la méthode absolue, elle possède aussi l'avantage de rapidité du dosage. Mais elle présente des inconvénients cités en dessous :

1. Le non disponibilité des standards.
2. La capsule occupe une surface relativement grande dans le canal d'irradiation.
3. Dans la plupart du temps les conditions d'irradiation ne sont pas pratiquement les mêmes dues à la variation de flux dans des points très voisins.
4. L'effet de l'auto-absorption des neutrons dans l'échantillon et le standard.

3.7. Domaines d'applications de la NAA

L'analyse par activation neutronique pour le nombre d'éléments qu'elle permet de doser, pour sa sélectivité, sa sensibilité et sa sûreté, a été appliquée dans des domaines très variés.

3.7.1 Domaine biologique

Dans ce domaine, la technique AAN a donné lieu à une multitude d'applications. De très nombreux éléments ont été ainsi dosés dans le sang, l'urine et la plupart des tissus pour identifier certains métaux qui peuvent provoquer le cancer, le vieillissement ou autre, et l'étude de la distribution de différents éléments dans le corps humain [19].

3.7.2 Domaine géologique et archéologique

Il est possible de doser des éléments traces en présence des éléments majeurs, souvent de façon non destructive. Parmi les éléments traces, la détermination précise des éléments sert à connaître les propriétés du manteau terrestre et à décrypter les processus géochimiques qui ont accompagné son évolution [20]. La NAA est aussi utilisée pour la prospection minière car elle permet de déterminer la teneur de certains éléments l'or et l'uranium entre autre, dans les minerais [21].

Associée à une méthode de traitement statistique des résultats, la NAA permet de retrouver la chronologie ou la provenance des objets de façon souvent très sûre. La méthode est particulièrement bien adaptée aux céramiques, aux verres, aux marbres et également aux monnaies en argent [22,23].

3.7.3 Domaine de l'environnement

La NAA permet de détecter et de quantifier les éléments nocifs à l'être humain. Elle est également utilisée pour le dosage des poussières atmosphériques retenues par des filtres, sur les mousses ou les lichens. L'échantillonnage s'effectue aux zones industrielles, eau de mer, eau de fleuve, plante, animaux etc.

3.7.4 Analyse des matériaux

C'est l'analyse des impuretés pour la préparation et l'étude des propriétés des matériaux de haute pureté et dans le domaine des semi-conducteurs (caractérisation de la pureté chimique du silicium par exemple). Cette caractérisation peut être faite de façon non destructive [24].

3.8. Caractéristiques de la INAA

Avantages

- Haute sensibilité (entre 10^{-13} à 10^{-6} g),
- Grande précision pouvant atteindre 5%,
- Propreté : c'est une méthode sans pollution chimique,
- Elle permet d'analyser un grand nombre d'éléments,

- Non destructive,
- Sélective (elle ne tient pas compte de la forme chimique de l'élément).

Inconvénients

- Le cycle d'analyse est parfois très long,
- L'installation et les équipements coûtent cher.

3.9. Sources d'erreurs

Plusieurs sources d'erreurs dans la technique d'analyse par activation neutronique peuvent affecter la sensibilité et détériorer la précision tels que :

L'échantillon : poids – homogénéité

L'irradiation : variations de flux neutronique, temps du transport par système pneumatique

Le comptage : facteur géométrique, dérive électronique, corrections de temps mort, erreur statistique de comptage.

3.10. Limites de détection

La limite de détection théorique pour 63 éléments analysés par *NAA* a prévu que, avec un flux neutronique équivalent, Pratiquement la sensibilité n'est pas bien décrite puisque l'échantillon est localisé à l'extérieur du blindage de réacteur où le flux sera faible.

La quantité minimale qu'on peut la détecter, pour des éléments à doser, doit être évaluée dans des conditions analytiques spécifiques. Les limites de détection est affectées par tous les paramètres $N, \varepsilon, t_c, \phi,$ et σ .

La limite de détection pour un élément, en gramme, est [25] :

$$L_D = \frac{3.29}{S} \sqrt{\frac{1}{t_c} \frac{dB_F}{dt}} \quad (3.24)$$

B_F/dt : Taux de comptage du bruit de fond *encps*.

S : Sensibilité de comptage, *encps/g*, pour un élément, où

$$S = \frac{N}{mt_c} \quad (3.25)$$

Donc

$$L_D = \frac{3.29M}{N_a \varepsilon(E_\gamma)(\sigma\phi)I(E_\gamma)} \sqrt{\frac{1}{t_c} \frac{dB_F}{dt}} \quad (3.26)$$

3.11. Méthode k_0 -AAN

3.11.1 Principe

Le principe de la méthode de standardisation k_0 (k_0 -AAN) basé sur l'activation neutronique consiste à l'irradiation de l'échantillon avec un moniteur de flux, qui sert de référence pour tous les éléments, afin de déterminer le facteur comparateur. Sur la base de ce dernier on calcule les concentrations des éléments. La méthode prend en compte les caractéristiques nucléaires des radio-isotopes, les conditions d'irradiation, la variation des sections efficaces en fonction de l'énergie des neutrons et l'efficacité de la détection aux différentes énergies mesurées [26].

En se base sur le formalisme de HØGDAHL, le taux de réaction est donné comme suivant :

$$R = \sigma_0 \phi = \sigma_0 G_{th} \phi_{th} + G_e \phi_e I_0 \quad (3.27)$$

Avec :

σ_0 : La section efficace de capture aux neutrons à 2200 ms^{-1} .

G_{th}, G_e : Les facteurs de self shielding thermique et épithermique respectivement.

ϕ_{th}, ϕ_e : Le flux thermique et épi-thermique respectivement.

I_0 : L'intégral de résonance, défini par.

$$I_0 = \int_{0.55 \text{ eV}}^{\infty} \sigma(E) \frac{dE}{E} \quad (3.28)$$

$$R = \sigma_0 \phi = \sigma_0 \phi_e \left(G_{th} \frac{\phi_{th}}{\phi_e} + G_e \frac{I_0}{\sigma_0} \right) \quad (3.29)$$

Avec :

$$f = \frac{\phi_{th}}{\phi_e} \text{ et } Q_0 = \frac{I_0}{\sigma_0} \quad (3.30)$$

$$R = \sigma_0 \phi = \sigma_0 \phi_e (G_{th} f + G_e Q_0) \quad (3.31)$$

La concentration d'un élément dosé dans un échantillon est donnée par:

$$C = \frac{M}{N_a \theta \gamma \varepsilon_p} \frac{N_p}{SDC t_m w} \frac{1}{\sigma_0 \phi_e [G_{thf} + G_e Q_0(\alpha)]} \quad (3.32)$$

ou :

N_p : Nombre de coups sous le pic d'absorption totale,

w : Masse de l'échantillon,

t_m : Temps de mesure,

S : Facteur de saturation :

$$S = 1 - e^{-\lambda t_i} \quad (3.33)$$

D : Facteur de décroissance :

$$D = e^{-\lambda t_d} \quad (3.34)$$

C : Facteur de collection :

$$C = \frac{1 - e^{-\lambda t_m}}{\lambda t_m} \quad (3.35)$$

ε_p : Efficacité du détecteur à l'énergie de la raie mesurée,

N_p : Nombre de coups sous le pic d'absorption totale.

$$Q_0(\alpha) = \left[(Q_0 - 0.429) \bar{E}_r^{-\alpha} + \frac{0.429}{(0.55)^\alpha (2\alpha + 1)} \right] \quad (3.36)$$

\bar{E}_r : Énergie de résonance efficace en eV,

α : mesure la déviation de la distribution de flux de neutrons épithermiques de forme $1/E$, approximativement par une dépendance de $1/E^{1+\alpha}$. [27]

Si on irradie l'échantillon (e) avec le moniteur (m), en utilisant la relation (3.32), les concentrations des éléments dosés dans l'échantillon et le moniteur sont :

$$C_e = \left[\frac{M}{\mathcal{N}_\alpha \sigma_0 \theta \gamma} \right]_e \left[\frac{N_p}{SDC t_m w} \right]_e \frac{1}{\varepsilon_{pe}} \frac{1}{\phi_e [G_{thf} + G_e Q_0(\alpha)]_e} \quad (3.37)$$

$$C_m = \left[\frac{M}{\mathcal{N}_\alpha \sigma_0 \theta \gamma} \right]_m \left[\frac{N_p}{SDC t_m w} \right]_m \frac{1}{\varepsilon_{pm}} \frac{1}{\phi_e [G_{thf} + G_e Q_0(\alpha)]_m} \quad (3.38)$$

avec :

$$A = \frac{N_p}{SDC t_m w} \quad (3.39)$$

A : Activités de l'élément dosé.

Le rapport des concentrations, noté par ρ sera :

$$\rho = \frac{C_e}{C_m} = \frac{\left[\frac{M}{\mathcal{N}_\alpha \sigma_0 \theta \gamma} \right]_e A_e \varepsilon_{pm} [G_{thf} + G_e Q_0(\alpha)]_m}{\left[\frac{M}{\mathcal{N}_\alpha \sigma_0 \theta \gamma} \right]_m A_m \varepsilon_{pe} [G_{thf} + G_e Q_0(\alpha)]_e} \quad (3.40)$$

En introduisant les constantes physiques k :

$$k = \frac{M}{\sigma_0 \theta \gamma} \quad (3.41)$$

Le rapport entre les deux constantes, pour l'échantillon et le moniteur est indiqué par le symbole k_0 (Kay-zéro) donné par :

$$k_0 = \frac{k_m}{k_e} = \frac{\left[\frac{M}{\sigma_0 \theta \gamma} \right]_m}{\left[\frac{M}{\sigma_0 \theta \gamma} \right]_e} = \frac{M_m \sigma_{0e} \theta_e \gamma_e}{M_e \sigma_{0m} \theta_m \gamma_m} \quad (3.42)$$

Le facteur k_0 est déterminé expérimentalement qui essentiellement contient des constants nucléaires importants requis dans le calcul d'analyse par activation tel que la section efficace et l'abondance isotopique. Les facteurs k_0 pour beaucoup de nuclides ont été déterminés et édités.

La concentration d'un élément dans un échantillon, en utilisant la méthode de standardisation Kay-zéro, est donnée par :

$$\rho \left(\mu \frac{g}{g} \right) = \frac{1}{k_0} \frac{A_e}{A_m} \frac{\varepsilon_{pm}}{\varepsilon_{pe}} \frac{[G_{th}f + G_e Q_0(\alpha)]_m}{[G_{th}f + G_e Q_0(\alpha)]_e} 10^6 \quad (3.43)$$

ou :

$$\rho(\mu g/g) = \frac{A_e}{k_{0,e}} \frac{1}{F_c} \frac{1}{[G_{th}f + G_e Q_0(\alpha)]_e} \frac{1}{\varepsilon_{p,e}} 10^6 \quad (3.44)$$

$$F_c = \frac{A_m}{k_{0,m}} \frac{1}{[G_{th}f + G_e Q_0(\alpha)]_m} \frac{1}{\varepsilon_{p,m}} 10^6 \quad (3.45)$$

$$F_c = \frac{Q_e}{3.47 \cdot 10^6} \quad (QS^{-1} \cdot cm^{-2}) \quad (3.46)$$

3.11.2 Paramètres de la méthode k_0

Pour le développement et l'application de la méthode de standardisation k_0 , les manières suivantes doivent être traitées :

1. Détermination expérimentale des facteurs k_0 , tout les paramètres concernant la préparation, l'irradiation et la mesure des standards doivent être prises en considération, ceci inclus par exemple le calcul ou la détermination expérimentale des facteurs G_{th} et G_e .
2. Contribution de l'activation épithermique, incluant :
 - Détermination expérimentale de f ;
 - Détermination expérimentale de α ;
 - Détermination expérimentale de \bar{E}_r pour la conversion $Q_0 \rightarrow Q_0(\alpha)$;
 - Évaluation ou la détermination expérimentale de Q_0 .
3. Détermination expérimentale et la conversion de ε_p , incluant l'atténuation gamma.

4. Correction de N_p pour :

- Les effets des vraies coïncidences ;
- Les effets de Burn-up ;
- Constance des paramètres de flux (ϕ_{th}, f, α) durant l'irradiation.

L'analyse par activation neutronique (AAN) est une technique nucléaire sensible pour analyser la composition chimique ; ces résultats se réfèrent seulement au nombre d'atomes et non pas à leur état chimique. Par conséquent, l'information sur les composés ou les types de liaison chimique est impossible. L'activation neutronique permet une analyse qualitative et quantitative de plusieurs éléments majeurs, mineurs et oligo-éléments dans les échantillons liquides et solides d'environ 60 éléments (30-40 éléments en même temps).

Pour de nombreux éléments et applications, L'AAN offre une sensibilité supérieure à celle atteinte par d'autres techniques. Une limite de détection de 1.2 ppb est possible. Cette technique ne nécessite que de petites quantités de matériel de l'échantillon (- 100 à 200 mg) La méthode est basée sur la conversion des nucléides stables en nucléides radioactifs (radionucléides) par irradiation avec des neutrons thermiques (neutrons de faible énergie). Le nombre d'impulsions (intensité) à une certaine énergie est proportionnel à la concentration de l'élément dans l'échantillon et permet une évaluation quantitative.

CHAPITRE 4

PARTIE EXPERIMENTAL

La détection des rayonnements nucléaires se fait à partir de la trace qu'ils laissent lors de leur passage dans un détecteur. Il est donc indispensable d'avoir une bonne connaissance des principaux processus d'interaction des divers rayonnements avec la matière avant d'aborder l'étude de leur détection proprement dite. Ce sujet est trop vaste pour être traité ici et nous ne ferons que de brefs rappels.

D'une manière générale, les détecteurs ne sont sensibles qu'aux particules chargées. Dans le cas de particules neutres (neutron ou photon), le détecteur doit en plus assurer leur conversion en particules chargées avec la plus grande efficacité possible. Les particules chargées sont continûment freinées au cours d'un grand nombre de faibles transferts d'énergie. Au contraire, les particules neutres sont absorbées et disparaissent. Chaque événement (interaction d'un rayonnement dans le milieu détecteur) produit une somme d'informations élémentaires qui peuvent être exploitées soit directement, soit par l'intermédiaire d'un dispositif de conversion ou de traitement. On recueille finalement un signal d'information exploitable par un dispositif d'analyse qualitative et/ou quantitative. L'ensemble de ces dispositifs constitue la chaîne de détection.

La caractérisation d'une chaîne de spectrométrie gamma est une opération effectuée lors de l'acquisition d'une nouvelle chaîne ou comme elle peut se faire périodiquement. Le présent travail consiste à déterminer les paramètres les plus importants du détecteur GC3520 qui sont l'étalonnage en énergie, la résolution FWHM, le rapport Pic/Compton (P/C) et l'efficacité relative à un cristal $NaI(Tl)$, ainsi que la détermination des courbes d'étalonnage en efficacité absolue du détecteur GC3520 pour quatre (04) distances source-détecteur.

4.1. Caractérisation des performances d'une spectrométrie gamma

Dans tous les cas, il est nécessaire de définir un certain nombre de paramètres essentiels permettant de caractériser les qualités d'un détecteur. La caractérisation d'une chaîne de spectrométrie gamma est une opération effectuée lors de l'acquisition d'une nouvelle chaîne ou comme elle peut se faire périodiquement. La connaissance de l'efficacité absolue permet de retrouver l'activité d'une source radioactive ou dans le cas de l'analyse par activation, de déterminer la concentration d'un élément dans l'échantillon. En effet, lorsqu'il n'est pas possible d'appliquer la procédure relative en raison de l'absence de standards adaptés au

spécimen à doser, on applique la voie absolue. Cette voie nécessite la détermination de l'expression de l'efficacité pour les géométries régulièrement utilisées.

Dans cette expérience, nous avons déterminé son expression pour quatre géométries distinctes qui sont : Géo1, Géo2, Géo3, Géo4.

- **Matériel utilisé**

Les caractéristiques essentielles qui constituent une chaîne de spectrométrie gamma CANBERRA, l'un comprend le détecteur GC3520 est caractérisé par :

Tableau 4.1 : les caractéristiques des détecteurs GC3520

Modèle	Polarisation (Volts)	FWHM (1332,5 KeV)	P/C	Eff. Relative (%)
GC3520	(+) 4000	1.87 KeV	57.6 :1	36.0

Un analyseur 4096 canaux, une alimentation haute tension de 4000 V, PC et logiciel génie 2000(2K), les sources gamma (^{241}Am , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{152}Eu et ^{133}Ba).

Tableau 4.2 : les caractéristiques des sources utilisées.

Source	Activité four. (KBq)	Demi-vie (ans)	Date de fabrication
Am-241	440.2	432.2	10/10/06 à 12 :00
Eu-152	310.7	13.537	10/10/06 à 12 :00
Ba-133	129	10.51	01/01/90 à 00 :00
Co-60	406.6	5.27	10/10/06 à 12 :00
Cs-137	347.1	30.07	10/10/06 à 12 :00

Notre travail expérimental consiste à déterminer les paramètres parmi les plus importants des détecteurs GC3520 ayant des efficacités relatives de 35%, La caractérisation englobe les tests liés au site de mesure et qui sont : l'étalonnage en énergie, la résolution FWHM, le rapport Pic/Compton (P/C) et l'efficacité relative à un cristal NaI(Tl) .

4.1.1 Étalonnage en énergie

Pour déterminer le radioélément, donc nous devons trouver l'énergie des différents pics. A cet effet Il faut bien calibrer en énergie notre chaîne de spectrométrie gamma. L'étalonnage en énergie consiste à attribuer une énergie aux canaux de l'analyseur multicanaux c'est-à-dire la fonction entre l'énergie et le numéro du canal ; Pour cela et pour tracer la droite d'étalonnage

en énergie, Dans notre travail on a utilisé la source radioactive de l'Eu152 dans les rais principales sont données dans le tableau suivant :

Tableau 4.3 : Source radioactive de calibration l'Eu152

Source	Activité four.(KBq)	Demi-vie (ans)	Énergie (KeV)	Rapport d'embranchement (%)	Date de fabrication
Eu-152	310,7	13.537	121,78	28,58	10/10/06 à 12 :00
			244,7	7,583	
			344,28	26,5	
			411,12	2,234	
			443,96	2,821	
			778,9	12,942	
			867,38	4,245	
			964,08	14,605	
			1085,87	10,207	
			1112,07	13,644	
			1212,95	1,422	
1299,14	1,623				
1408,01	21,005				

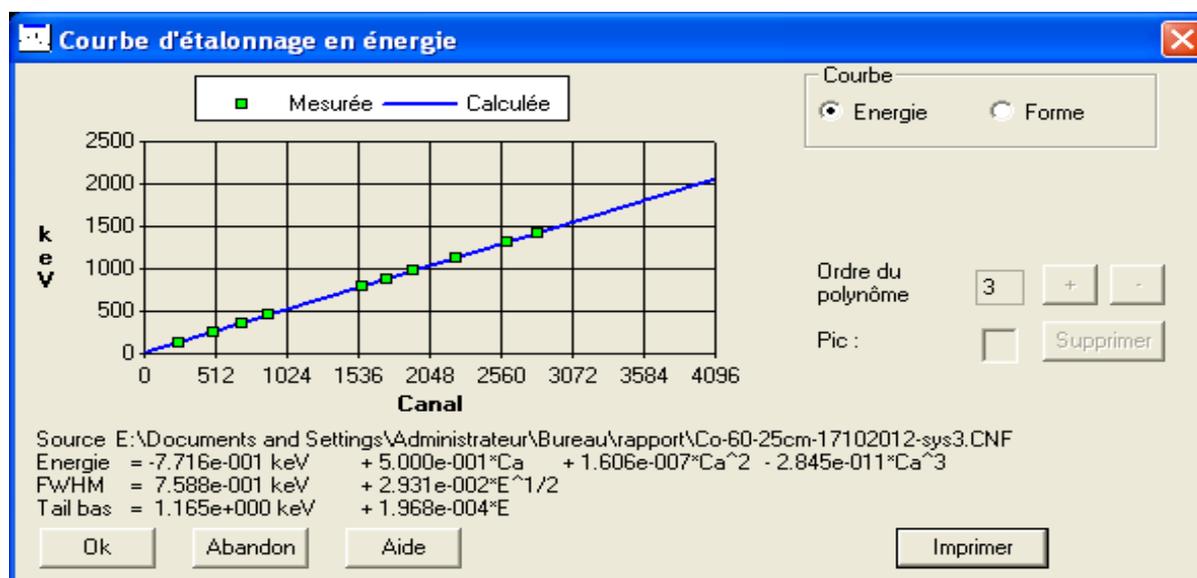


Figure 4.1 : Courbe d'étalonnage en énergie visualisée par le logiciel Génie2000 pour le détecteur GC3520 (La pente égale à 0.5 KeV/Canal)

Genie2K permet de visualiser en temps réel la droite de calibration à la sortie de l'analyseur multicanaux, à savoir un spectre avec en abscisse le numéro de canal et en ordonnée le nombre de coups dans ce canal. De manière à pouvoir identifier les désintégrations radioactives mises en jeu, le spectre doit être étalonné en énergie. Cela consiste à établir une relation polynômiale entre le numéro de canal et l'énergie déposée dans le cristal. Le spectre obtenu est alors un ensemble de pics distribués en énergie se rajoutant à un fond. L'énergie du pic correspond à l'énergie du photon incident, ce qui permet d'identifier le radioélément émetteur gamma.

Cette calibration est faite à l'aide d'une source d'étalonnage d'Eu-152. Le résultat obtenu est présenté par la Figure II.3, ou la formule polynomiale de lissage (fitting) de l'énergie en fonction du numéro du canal est calculée par un algorithme approprié de GENIE2K.

$$E \text{ (en KeV)} = -0,7716 + 0,5 \times Ca + 1,606.10^{-7} \times Ca^2 - 2,845.10^{-11} \times Ca^3$$

4.1.2 Résolution

En spectrométrie, la résolution est un critère de choix du détecteur, car elle définit la limite de séparation de deux raies d'énergie voisines de telle manière qu'on puisse les identifier. On approxime la résolution à une relation linéaire avec l'écart-type σ de la gaussienne. Elle est définie par la formule suivante :

$$R = \frac{FWHM}{E_0} \quad (4.1)$$

Où :

FWHM : La pleine largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum). Si l'écart-type du gaussien est σ , alors la largeur à mi-hauteur est $FWHM=2.35 \sigma$.

E_0 : L'énergie correspond le maximum du pic (voir la Figure II.4).

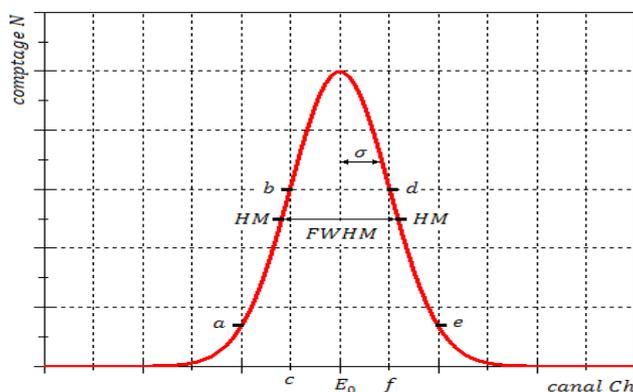


Figure 4.2 : Détermination géométrique de la résolution d'un détecteur à l'énergie E_0 .

Pour déterminer la résolution de détecteur GC3520, il suffit de déterminer le FWHM.

La calibration de la chaîne est effectuée à l'aide des deux raies caractéristiques de la source du Cobalt-60 (le 1173.2 KeV et le 1332.5 KeV). À partir des deux raies, on peut déterminer les valeurs suivantes :

1. Déterminer un facteur de conversion k , énergie par canal. Pour la source du ^{60}Co , ce facteur est défini par :

$$k = \frac{1332.508 - 1173.24}{\text{canal}(1332.508) - \text{canal}(1173.24)} (\text{KeV}/\text{Canal}) \quad (4.2)$$

2. Déterminer le nombre de coups dans le canal correspond la mi-hauteur HM .

$$HM = \frac{N(E_0)}{2} \quad (4.3)$$

3. Déterminer, à gauche de E_0 , le nombre de coups (a) dans le canal situé juste au-dessous du canal correspond à HM et le nombre de coups (b) dans le canal situé juste au-dessus du canal correspond à HM .
4. Déterminer le numéro du canal (c) correspond le nombre de coups (b).
5. Déterminer, à droite de E_0 , le nombre de coups (d) dans le canal situé juste au-dessus du canal correspond à HM et le nombre de coups (e) dans le canal situé juste au-dessous du canal correspond à HM .
6. Déterminer le numéro du canal (f) correspond le nombre de coups (d).

Avec ces données on peut calculer $FWHM$ en utilisant la formule suivante :

$$FWHM = k \left[(f - c) + \frac{b - HM}{b - a} + \frac{d - HM}{d - e} \right] \quad (4.4)$$

Cette valeur peut être obtenue directement à l'aide du logiciel GENIE2K. Les valeurs de $FWHM$ calculées par l'opérateur et par Génie 2K et la valeur données par le fournisseur sont tabulées dans le tableau suivant :

Tableau 4.4 : valeurs calculées et données par le fournisseur du $FWHM$.

Chaîne	k	HM	A	b	c	d	e	f
GC3520	0,5	23501	23421	40028	2663	37227	8741	2665
Chaîne	FWHM calculée (KeV)		FWHM GENIE2K (KeV)		FWHM fournisseur (KeV)			
GC3520	1.885		1.88		1.87			

4.1.3 Rapport Pic/Compton (P/C)

Il exprime le pouvoir de séparer le pic du plateau Compton. Autrement dit, il permet d'estimer la capacité du détecteur à intégrer sous le pic photoélectrique le plus grand nombre d'interaction gamma.

La mesure du rapport P/C doit être faite dans les mêmes conditions de la mesure de résolution. Pour déterminer la valeur du P/C , on utilise la hauteur du pic et non pas sa surface net. La région de Compton utilisée pour le calcul du rapport P/C a été définie dans *IEEE* norme 325 pour ^{60}Co comme une région comprise entre 1040 KeV et 1096 KeV . La valeur du rapport P/C est calculée par la formule suivante [28] :

$$P/C = 2 \frac{N(1332.5)}{N(1040) + N(1096)} \quad (4.5)$$

Où :

$N(1332.5)$: Le nombre de coups dans le canal correspond à l'énergie 1332.5 KeV du ^{60}Co .

$N(1040 \text{ KeV})$: Le nombre de coups dans le canal correspond à l'énergie 1040 KeV .

$N(1096 \text{ KeV})$: Le nombre de coups dans le canal correspond à l'énergie 1096 KeV .

On collecte le spectre du ^{60}Co . Les valeurs calculées, en utilisant la formule (IV.5), et celles données par le fournisseur sont mentionnées dans le tableau suivant :

Tableau 4.5 : valeurs calculées et données par le fournisseur du rapport Pic/Compton.

Chaîne	$N(1332.5)$ <i>coups</i>	$N(1040)$ <i>coups</i>	$N(1096)$ <i>coups</i>	$P/C_{\text{calc.}}$	$P/C_{\text{fourn.}}$
GC3520	47002	816	808	57.9 :1	57.6 :1

4.1.4 Efficacité Relative

L'efficacité relative est définie comme le rapport entre l'efficacité absolue de détection du détecteurs GC3520 et celle d'un cristal de NaI(Tl) de 3×3 pouces « carré » (76 mm × 76 mm) pour les rayons gamma de 1332.5 KeV d'une source de ^{60}Co placée à 25 cm du détecteur. L'efficacité absolue typique d'un tel NaI(Tl) est de 1.2×10^{-3} pour les conditions précitées. Dans ces conditions, l'efficacité relative du détecteur HPGe est donnée par la formule suivante [28] :

$$\varepsilon_r = \frac{N}{t_c \times A \times 1.2 \times 10^{-3}} \times 100 (\%) \quad (4.6)$$

N : Le comptage total sous le pic 1332.5 KeV du ^{60}Co .

t_c : Temps de collection fixé à 3600 s.

A : L'activité actuelle de la source du ^{60}Co en Bq. Et :

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (4.7)$$

λ : La constante radioactive. Pour le ^{60}Co , la constante $\lambda = 6.01 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$.

A_0 : L'activité initiale donnée par le fournisseur. Dans le cas de notre source ^{60}Co ; type : EG3X fabriquée le 10/10/2006, l'activité initiale donnée est $A_0 = 406.6 \times 10^3 \text{ Bq}$.

t : Le temps compris entre la date de fabrication de la source et la date d'acquisition.

On place la source ^{60}Co sur un support distant du détecteur de 25 cm de détecteur GC3520 et on collecte le spectre pendant 1200 s. Le comptage total sous le pic 1332.5 KeV de la source ^{60}Co est mesuré à l'aide de GENIE2K. En utilisant la formule (IV.6), la valeur de l'efficacité relative est calculée et comparée à celle de fournisseur, les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 4.6 : valeurs calculées et données par le fournisseur de l'efficacité relative.

Chaîne	$N(1332.5)$ coups	ε_r Calc. (%)	ε_r fourn. (%)
GC3520	187882	31.35	36.0

4.1.5 Étalonnage en efficacité absolue d'un détecteur Ge(HP)

- **Principe**

Pour une chaîne de spectrométrie, la connaissance de l'efficacité permet de retrouver l'activité d'un élément dans l'échantillon. En effet, lorsqu'il n'est pas possible d'appliquer la procédure relative en raison de l'absence de standards adaptés au spécimen à doser, on applique la voie absolue qui nécessite la détermination de l'expression de l'efficacité.

La courbe d'efficacité permet, pour toutes les énergies, de déterminer, à partir d'un taux de comptage (cps), une activité en nombre de photons gamma émis par unité de temps.

A partir de cette courbe et en connaissant le nombre de photons gamma émis par désintégration (schéma de désintégration), il est possible de calculer l'activité absolue en dps = Bq. Cet étalonnage se fait pour chaque géométrie de comptage, par mesure de sources étalonnées contenant un mélange de nucléides de teneur certifiée dont la période de décroissance est suffisamment longue, et le schéma de désintégration bien établi, de manière à ce que tout le spectre soit bien couvert. Pour ce calibrage, il faut préférer les nucléides décroissant par une seule voie gamma (réduction des effets de cascade) [29].

Le présent travail consiste à déterminer les courbes d'étalonnage en efficacité absolue du détecteur GC3520 pour quatre (4) distances source-détecteur. Cette efficacité absolue d'un détecteur caractérise sa capacité à détecter des photons d'énergie donnée. Elle est définie par le rapport entre le nombre de photons détecté, d'une énergie donnée, et le nombre de photons émis, de la même énergie. On peut définir l'efficacité absolue par la formule [30]:

$$\varepsilon(E) = \frac{N(E)}{N'} \quad (4.8)$$

$N(E)$: Nombre total de coups qui seraient comptés dans un pic donné, avec un logiciel d'analyse donné, pour une source, homogène et sans matrice.

N' : Le nombre total de photons mono énergétiques émis par la source pendant la même durée de mesure t_m , soit :

$$N' = \gamma(E) \cdot A \cdot t_m \quad (4.9)$$

$\gamma(E)$: Étant le rapport d'embranchement.

A : L'activité de la source au moment de la mesure. Où : $A = A_0 e^{-\lambda t}$ (4.10)

A_0 : L'activité initiale de la source étalon.

λ : Constante de décroissance radioactive.

t : Le temps s'écoule entre la date de début de la mesure et la date de fabrication de la source.

En injectant la relation (IV.9) et (IV.10) dans (IV.8), on trouve comme expression pour l'efficacité absolue :

$$\varepsilon(E) = \frac{N(E)}{\gamma(E) A_0 e^{-\lambda t} t_m} \quad (4.11)$$

L'incertitude sur l'efficacité étant :

$$\sigma_\varepsilon = \varepsilon \sqrt{\left(\frac{\sigma_N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\gamma}{\gamma}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_0}}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\lambda}{\lambda}\right)^2} \quad (4.12)$$

Où σ_N est l'incertitude sur la surface du pic, σ_γ est l'incertitude sur le rapport d'embranchement, σ_{A_0} est l'incertitude sur l'activité de la source et σ_λ est l'incertitude sur la constante de décroissance radioactive. Les incertitudes sur les temps t et t_m sont négligeables car ils sont mesurés par l'horloge de l'ordinateur. L'incertitude totale est donnée à deux écart-types.

L'efficacité absolue dépend de la géométrie du détecteur, de ses caractéristiques physiques ainsi que celles du conteneur de la source, de la géométrie de la source, du logiciel d'analyse utilisé pour l'acquisition de spectres mais elle est indépendante de la nature de la source. L'efficacité absolue varie aussi avec l'énergie des photons émis.

Expérimentalement, en utilisant des sources étalons quasi-ponctuelles (donc ne présentant pas d'effet de matrice) émettant des photons, dont on connaît exactement l'activité, on peut évaluer la variation de l'efficacité absolue en fonction de l'énergie des photons émis par la source à partir du taux de comptage dans le pic. Ceci n'étant valable que dans une configuration donnée, c'est-à-dire pour une géométrie du détecteur et une position source-détecteur [31].

D'une façon générale, pour une géométrie donnée, l'efficacité absolue est une fonction linéaire décroissante de $\ln(E)$ pour les énergies moyennes et élevées (de 200 keV à 2,048 MeV). Aux basses énergies, l'efficacité absolue décroît, après être passé par un maximum aux environs de 150 keV.

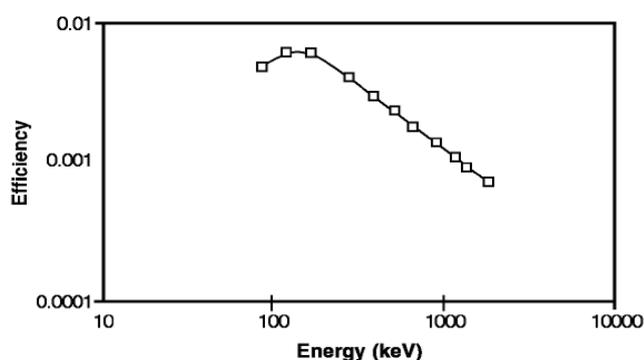


Figure 4.3 : Schéma de l'efficacité absolue en fonction de l'énergie en coordonnées logarithmiques.

Un des problèmes rencontrés en pratique, c'est le fait qu'on ne dispose pas suffisamment de sources distinctes (et de raies simples distinctes) permettant de couvrir complètement, avec de nombreux points expérimentaux, la gamme d'énergies étudiée. Dans le cas général, il existe plusieurs limitations à un étalonnage expérimental seul, même avec une géométrie bien contrôlée (conteneur normalisé) [31]:

- Toutes les énergies ne sont pas disponibles en sources étalon.
- Les effets de cascade sont fréquents et leurs effets difficilement quantifiables.
- Les effets de matrice sont assez variables avec la composition et la densité.

Vérification des expressions de l'efficacité

L'étalonnage en efficacité des détecteurs GC3520 a été fait à l'aide des sources étalon spectrométriques certifiées, à savoir *Am-241*, *Ba-133*, *Cs-137*, *Eu-152* et *Co-60*. Le test consiste à mesurer les activités des sources étalon pour à différentes géométries et après comparaison aux activités fournies par le fabricant. Les sources radioactives ont été placées à différentes distances variant de 00 cm (déposer directement sur la partie sensible du détecteur) à une distance de 17.6 cm de la tête du détecteur.

Am-241 :

L'activité initiale de la source d'Am-241 était de $A_0 = 440,2 \text{ kBq}$ au 10/10/2006, l'incertitude absolue relative sur celle-ci étant de 0,4 % à deux écart-types. La période du radionucléide est $T = 432,2 \text{ ans}$. La seule raie gamma d'Am-241 a une énergie de $59,54 \text{ keV}$ et un rapport d'embranchement $\gamma = 35,9 \%$ [32].

Ba-133 :

L'activité initiale de la source de Ba-133 était de $A_0 = 129 \text{ kBq}$ au 01/01/1990, l'incertitude absolue relative sur celle-ci étant de 5 % à deux écart-types. La période du radionucléide est $T = 10,51 \text{ ans}$. Les énergies des raies gamma du Ba-133 et les rapports d'embranchement correspondants sont montrées dans le tableau suivant [32].

Tableau 4.7 : Les énergies des raies gamma et les rapports d'embranchement correspondants de la source de Ba-133.

Source	Énergie (KeV)	Rapport d'embranchement (%)
Ba-133	53,16	2,199
	79,61	2,62
	81	34,06
	160,61	0,645
	276,4	7,164
	302,85	18,33
	356,02	62,05
	383,85	8,94

Cs-137 :

L'activité initiale de la source de Cs-137 était de $A_0 = 347,1 \text{ kBq}$ au 10/10/2006, l'incertitude absolue relative sur celle-ci étant de 0,4 % à deux écart-types. La période du radionucléide est $T = 30,07 \text{ ans}$. La seule raie gamma de Cs-137 a une énergie de $661,66 \text{ keV}$ et un rapport d'embranchement $\gamma = 84,99\%$ [32].

Eu-152 :

L'activité initiale de la source d'Eu-152 était de $A_0 = 310,7 \text{ kBq}$ au 10/10/2006, l'incertitude absolue relative sur celle-ci étant de 0,7 % à deux écart-types. La période du radionucléide est $T = 13,537 \text{ ans}$.

L'efficacité ε et l'erreur relative du détecteur, pour les quatre (04) géométries, ont été calculées dans la gamme d'énergie comprise entre 53 et 1408 KeV , en utilisant les relations (4.11) et (4.12) respectivement. Les résultats obtenus sont tabulés dans le Tableau 4.9 :

Tableau 4.8 : Valeurs calculées de l'efficacité et erreurs relatives associées pour les quatre (04) géométries.

Énergie	Géométrie 01 (00 annaux)		Géométrie 02 (02 annaux)		géométries 03 (04 annaux)		géométries 04 (08 annaux)	
	ε	$\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}$ (%)	ε	$\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}$ (%)	ε	$\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}$ (%)	ε	$\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}$ (%)
53,16	0,008544	3,7	0,002811	4,2	0,001357	4,9	0,000377	7,3
59,54	0,023323	0,5	0,006164	0,6	0,002423	0,6	0,000777	0,7
81	0,065096	1,4	0,017440	1,4	0,007077	1,4	0,002030	1,4
121,78	0,168379	0,9	0,026209	0,8	0,009736	0,8	0,003021	0,9
244,7	0,122242	0,9	0,019645	1,0	0,007572	0,9	0,002459	1,0
276,4	0,071019	1,2	0,016102	1,3	0,006700	1,3	0,002293	1,4
302,85	0,068239	1,2	0,015091	1,2	0,006248	1,3	0,002116	1,3
344,28	0,099227	0,8	0,015055	0,8	0,005845	0,9	0,001916	0,9
356,02	0,059911	1,0	0,013175	1,1	0,005463	1,1	0,001856	1,1
383,85	0,061441	1,2	0,012504	1,3	0,005185	1,3	0,001755	1,3
411,12	0,074510	1,2	0,012402	1,0	0,004955	1,1	0,001664	1,4
443,96	0,072890	1,4	0,011734	1,2	0,004634	1,3	0,001542	1,5
778,9	0,048058	0,9	0,007618	0,9	0,003022	0,9	0,001000	1,0
867,38	0,039360	1,3	0,006676	1,1	0,002740	1,1	0,000939	1,4
964,08	0,042318	0,9	0,006533	0,9	0,002578	0,9	0,000856	1,0
1085,87	0,045844	1,0	0,006100	1,0	0,002367	1,0	0,000777	1,1
1112,07	0,040322	0,9	0,005943	0,9	0,002336	0,9	0,000777	1,0

1212,95	0,031576	1,5	0,005308	1,4	0,002066	1,7	0,000728	2,4
1299,14	0,031510	1,2	0,005062	1,3	0,002082	1,5	0,000699	2,0
1408,01	0,031625	0,9	0,004842	0,8	0,001925	0,9	0,000648	0,9

Les courbes d'efficacité de différentes géométries sont tracées.

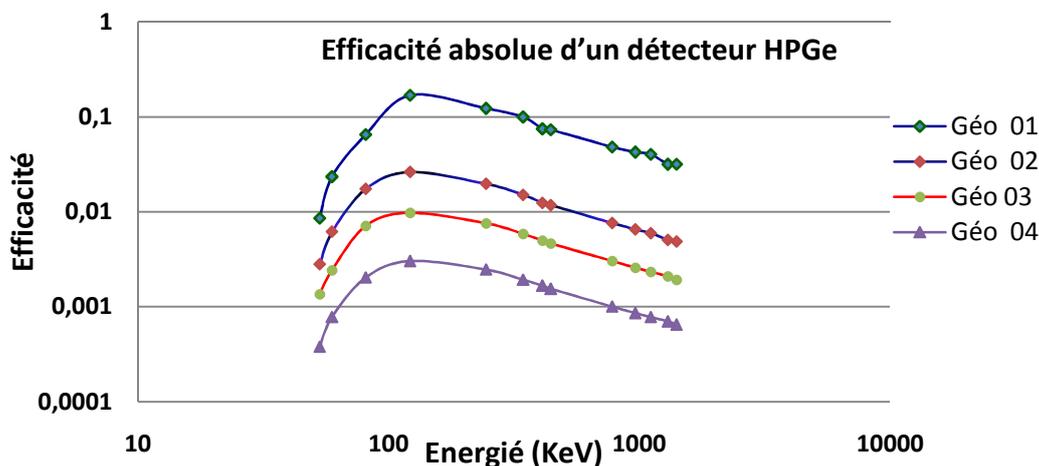


Figure 4.4 : Efficacité absolue d'un détecteur GC3520.

4.1.6 Détermination de la distance référence

La distance référence est l'espace vertical ou horizontal entre la source et le détecteur à partir de laquelle les effets de coïncidence sont négligeables. La source utilisée est le ^{60}Co qui se désintègre avec l'émission de deux gamma d'énergie 1332.5 et 1173.22 KeV. ^{60}Co Caractérisé par le phénomène des vraies coïncidences, ceci signifie la création d'un pic somme ayant l'énergie 2505.7 KeV.

Le comptage du pic somme est lié directement à la distance source-détecteur. On considère que La distance référence est une distance avec laquelle le comptage des pic somme s'annule ou néglige. Pour notre détecteur GC3520 on a trouvé la distance référence est $d_0=08$ anneaux.

4.2. Les logiciels utilisés

4.2.1. Logiciel de spectrométrie gamma GENIE 2000

- **Description :**

Le logiciel de spectrométrie Génie 2K propose, dans un environnement convivial, l'acquisition, la visualisation et l'analyse de données spectrométriques sur les ordinateurs personnels. Il permet de contrôler plusieurs détecteurs de façon indépendante et se connecte

en réseau aisément. Son fonctionnement par fenêtres le rend très convivial et de nombreux programmes exécutables d'utilisation simple peuvent y être ajoutés.

De multiples procédures de comptage peuvent être exécutées simultanément et indépendamment. Aucune procédure n'est stoppée par l'exécution d'une nouvelle tâche. Avec Génie 2K, toutes les opérations sont assurées indépendamment.

Avec Génie 2K les programmes d'acquisition et d'analyse sont fortement liés et intégrés, fournissant ainsi une interface conviviale et un contrôle puissant des applications. Grâce aux multiples fenêtres, les spectres et les résultats d'analyses peuvent être facilement repositionnés sur l'écran, permettant ainsi d'effectuer des comparaisons rapides.

Génie 2K est le plus jeune membre de la famille des logiciels Génie 2K. Il partage la plupart des caractéristiques des systèmes très évolués de *GENIEESP*. La compatibilité des formats de fichiers, des algorithmes d'analyses et les capacités réseau permettent à toute la famille Génie de s'intégrer facilement à une large gamme de plateformes. Deux types d'interfaces sont possibles. La première est dédiée aux utilisateurs avertis et offre toutes les fonctionnalités disponibles sur ce logiciel. L'utilisateur peut accéder à toutes les fonctions du système en quelques clics de souris.

Pour les opérations routinières de comptage échantillons, *GENIE 2000* fournit une interface affectée à la gestion des programmes exécutables. Dans cet environnement, l'utilisateur, qui peut être un simple opérateur, est guidé pas à pas au cours des opérations de comptage et d'analyse. Un système sécurisé et hiérarchisé permet de contrôler les accès accordés aux différents utilisateurs. De nombreux logiciels optionnels sont disponibles dans cet environnement.

- Interface utilisateur graphique :

L'interface graphique interactive de *GENIE 2000* est de type Windows® avec fenêtres. Elle propose à l'utilisateur un accès simple et direct aux fonctions du système. Une seule fenêtre est utilisée pour le contrôle de l'acquisition et l'analyse de plusieurs détecteurs au même moment.

La fenêtre Spectrométrie fournit l'affichage du spectre et les contrôles d'acquisition à partir des détecteurs préalablement configurés, ainsi que l'affichage des spectres enregistrés sous forme de fichiers. Jusqu'à 32 sources de données (avec toute combinaison possible de détecteurs et de fichiers) peuvent être activées en même temps dans la fenêtre Spectrométrie.

Elles peuvent être affichées une par une ou par groupe de 2 à 8. De plus, l'affichage des spectres en cours d'acquisition est mis à jour en temps réel. [34]

d'état sont ainsi disponibles et permettent d'obtenir des informations détaillées sur chaque source de données. Le panneau de contrôle, la barre d'outils et les pages d'états peuvent être affichés selon votre convenance. Présents ou absents, agrandis ou réduits ; il en est de même pour les fenêtres consacrées aux Spectres et aux Rapports.[34]

La fenêtre Spectrométrie permet d'accéder aux fonctions standard et optionnelles de spectrométrie gamma et alpha élaborées. Les analyses peuvent être effectuées manuellement pas à pas ou au moyen d'une séquence d'analyse prédéfinie sur la base de modules fournis tels que recherche de pics, analyse des raies, etc. Les séquences sont créées en sélectionnant des modules auxquels sont associés des écrans de paramétrages des algorithmes proposés. Ainsi l'utilisateur peut-il éditer les paramètres d'analyse puis les exécuter.

Le système permet d'utiliser plusieurs algorithmes différents pour une analyse donnée. L'utilisateur peut par exemple sélectionner un algorithme de recherche de pics par dérivée seconde, en marquant les régions d'intérêt, ou au moyen des raies d'énergies issues d'une bibliothèque de nucléides. Ces algorithmes sont très différents les uns des autres et vont influencer sur les étapes suivantes : correction en efficacité et identification des nucléides. L'utilisateur a ainsi en main tous les outils nécessaires à la réalisation de séquences. Une liste déroulante de nucléides vous permet de sélectionner différents éléments avec vue sur les autres raies d'énergies du même nucléide, lui permettant ainsi de contrôler la validité de l'identification.

En plus du mode Manuel, une séquence d'analyse peut être définie à l'aide d'un éditeur de séquences. Cette séquence peut consister en une suite d'analyses et d'édition de résultats accompagnée de la définition des paramètres correspondants. Une fois la séquence créée, elle peut être sauvegardée sous un nom qui apparaîtra dans le menu déroulant pour exploitation immédiate.

Veuillez-vous reporter à la section Spécifications pour les algorithmes spécifiques et aux fiches produits des options logicielles d'analyse.

Une identification interactive des isotopes permet un contrôle visuel des isotopes avec l'affichage du spectre. Il suffit de positionner le curseur sur un pic pour afficher le nom de l'isotope et son activité.

4.2.2 Logiciel HyperLab

HyperLab est un logiciel sophistiqué, qui facilite les tâches de spectroscopie gamma avec la mise à jour des techniques et algorithmes.

Il utilise des techniques extrêmement complexes pour la déconvolution des spectres gamma pris par des détecteurs Ge(HP). [35]

Le logiciel est capable de déterminer leur fonction de l'efficacité relative ou absolue de détecteur, et également la fonction non linéaire à partir de plusieurs mesures avec de plusieurs sources gamma.

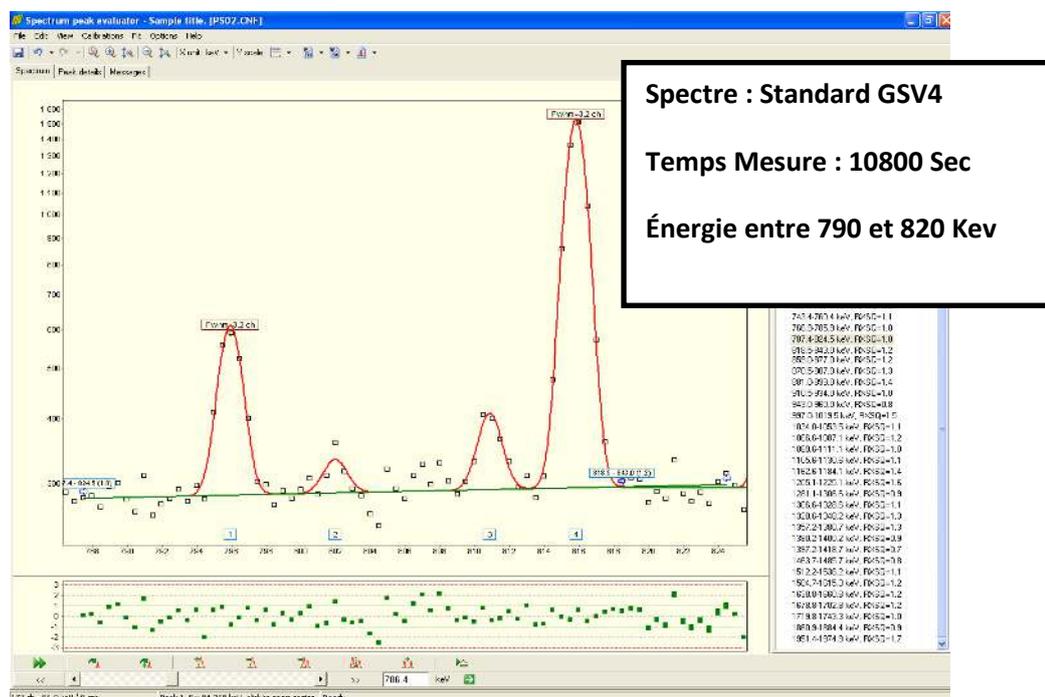


Figure 4.6 : Exemple d'une fenêtre du logiciel HyperLab.

Avantages

- Bien meilleur ajustement automatique des régions complexes que ses concurrents: les interventions manuelles moins.
- Sans perte d'évaluations de comptage: changement de taux de comptage n'est plus un problème.
- Ce que vous voyez est ce que vous obtenez: aucun déconvolutions aveugle.
- Base de données SQL: long inventaire des fichiers de spectre et de l'évaluation.
- Correction de la non-linéarité et d'efficacité : les emplacements exacts de pointe et des zones de transformation telles que l'identification des isotopes et calcul d'activité.[35]

4.2.3 Logiciel k_0 IAEA

4.2.3.1 Description du programme

- **Bases des données :**

Les données nucléaires sont nécessaires dans la majorité des parties du programme K0-IAEA. La base des données utilisée dans ce programme est K0-database, elle est accessible sur le site-web [36]. Ce programme a besoin, aussi, aux schémas de décroissances des radionucléides trouvés dans les tableaux des isotopes.

- **Calcul des coïncidences**

L'algorithme qui effectue ces calculs dans le programme K0-IAEA prend tous les phénomènes connus en compte, tels que les pics de l'effet photoélectriques, de simple échappement et de double échappement, ainsi que les coïncidences entre les rayons gamma, ou impliquant des rayons X après la capture électronique ou la conversion interne. Les exceptions sont les corrélations angulaires et les pertes dues au phénomène de Bremsstrahlung.[36]

- **Detector calibration**

Un mélange de méthodes est incorporé dans le programme k0-AIEA, composée d'une approche proposée par DE FELICE et al. [2], Où la mesure, par exemple, le Cs-137 serait employée pour déterminer la courbe pic-au-total. Cette procédure doit être stable et applicable pour les différentes géométries utilisées dans INAA.

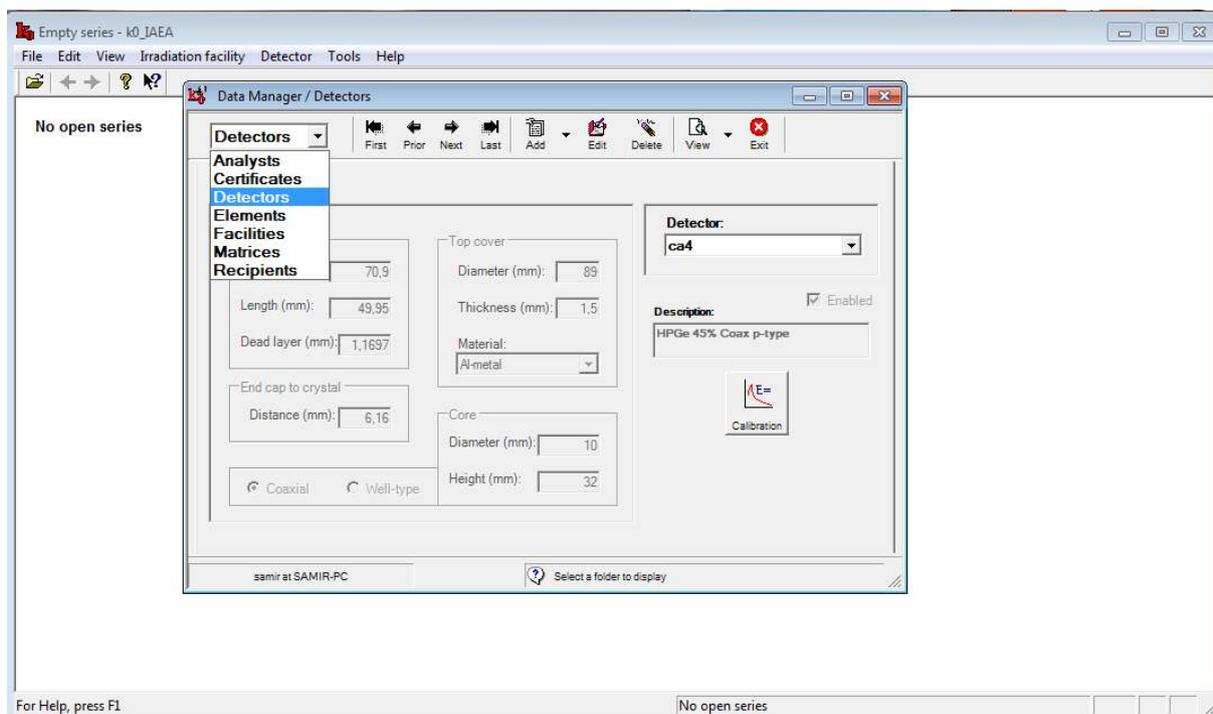


Figure 4.7 : Exemple d'une fenêtre du logiciel k0-IAEA.

La caractérisation et les mesures d'efficacité de ce détecteur, ont révélé que depuis son acquisition, ce dernier a gardé ces performances qui concordent avec celles fournies par le fabricant, il possède de plus, une excellente résolution (1.88 Kev). Le second volet de ce travail, est consacré à l'établissement des expressions de l'efficacité qui aura pu gagner en précision si le laboratoire disposait de sources étalon plus récentes. Par conséquent, il est

possible d'utiliser les données de ce document pour la détermination de la concentration des éléments par voie absolue ainsi que l'activité d'une source radioactive.

De plus les expressions de l'efficacité ne sont valables que dans la gamme d'énergie (comprise entre 53 KeV et 1408 KeV). Il reste l'étape de validation des courbes qui nécessite l'irradiation et la mesure de radioélément qui émettent des raies autre que celle utilisées pour l'établissement des expressions d'efficacité. Il s'agit ensuite de retrouver la masse du standard en utilisant l'expression de l'efficacité obtenue. Finalement, il faudra estimer l'erreur entre la masse obtenue par NAA et celle pesée.

4.3. Préparation, irradiation et mesure des spectres des échantillons

4.3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons de plantes ont été collectés directement de la région forestière de Tiaret. La procédure de la préparation est illustrée dans la figure IV.8.

Selon la méthodologie suivie dans le processus d'analyse du département AAN, les standards certifiés CRM, les standards de référence RM, et les moniteurs de flux AU0.1%-Al doivent accompagner les échantillons à analyser dans toutes les phases du travail d'analyse. La technique k_0 -NAA exige l'emploi des moniteurs de flux (0.1% Au-Al) spécifiques à cette technique sous forme de fil de 1 mm de diamètre, 3 mm de longueur et 7 mg de masse. En plus, les RM et CRM seront exploités pour une étape ultérieure pour la validation et le contrôle qualité des résultats obtenus.

Dans cette partie, nous avons introduit des standards de même matrice que les échantillons étudiés à savoir : CRM-GSV4 (feuilles de thé chinois) et CRM-NIST1573a (feuilles de plantes de tomate).

Les échantillons avec les standards GSV4 et NIST1573a ont été préparés en deux exemplaires dont l'intervalle des masses compris entre 111 et 113 mg. L'ensemble, des échantillons, standards et moniteurs sont positionnés dans la capsule d'irradiation (cylindre en Aluminium de haute pureté) avec la manière la plus convenable afin de faire subir les cibles au même flux neutronique. Les cibles sont répartis sur deux niveaux appelés A et B dont la ligne A comporte le premier exemplaire de l'ensemble (Ech, Std, Au) et de même pour la ligne B.

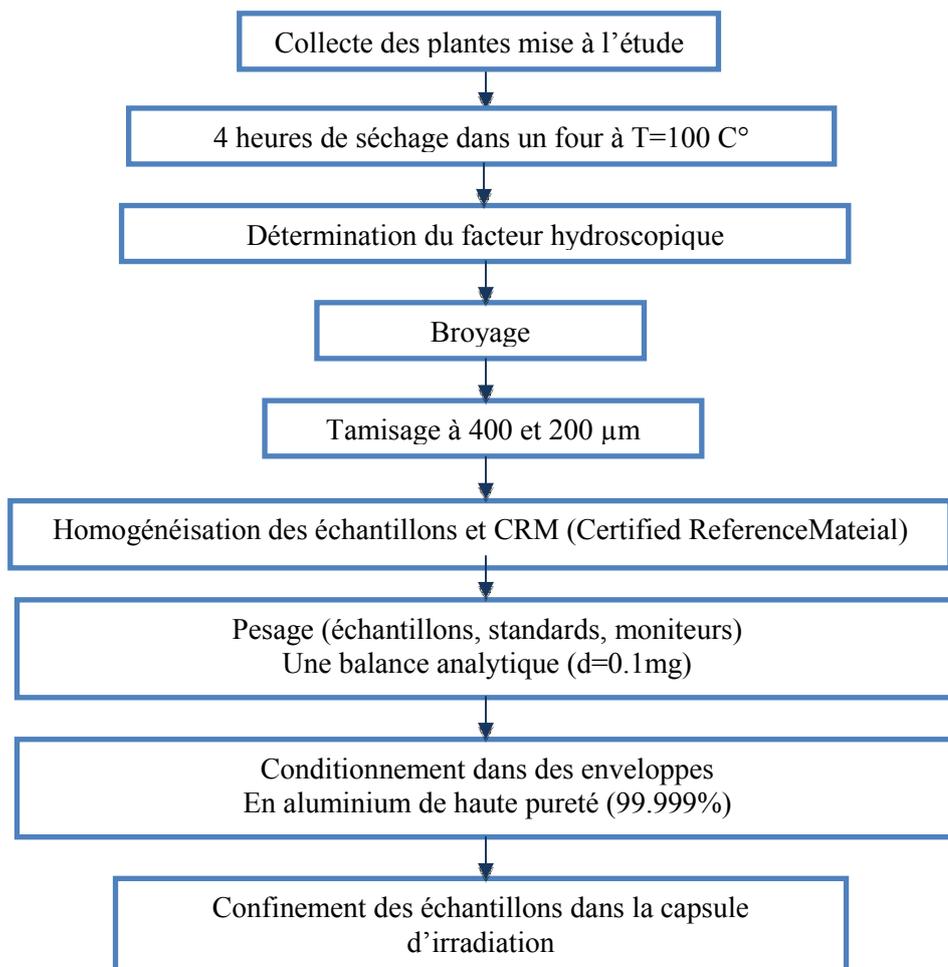


Figure 4.8 : Procédure de préparation des échantillons de plantes

4.3.2 Irradiation et mesure

Les échantillons, standards et moniteurs préparés sont irradiés dans un canal vertical du réacteur de recherche Es-Salam dont les paramètres physiques du flux sont connus à savoir $\phi_{th}=3.761013 \text{ n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\alpha = 0.027$, $f = 28.8$ [37]. Le temps d'exposition de la capsule d'irradiation dans le flux neutronique est de six (6) heures. Après un temps de refroidissement de quatre (4) jours, l'ensemble des échantillons, standards et moniteurs sont mesurés par un spectromètre gamma. Le détecteur Ge(HP) a été calibré précédemment en énergie et en efficacité. Cette étape est indispensable dans le processus d'analyse afin d'ajuster les pics dans le spectre en fonction des canaux. En effet, la première mesure concerne l'analyse des éléments ayant des demi-vies moyennes allant d'une dizaine d'heures (^{42}K , $T_{1/2} = 12.36$ Heures) jusqu'à des dizaines de jours (^{51}Cr , $T_{1/2} = 27.7$ jours). Les spectres gamma des échantillons et des standards sont collectés après 20 jours de décroissance afin de déterminer les éléments de longues périodes. Tous les spectres sont obtenus à l'aide du logiciel Génie 2k (Canberra) [34].

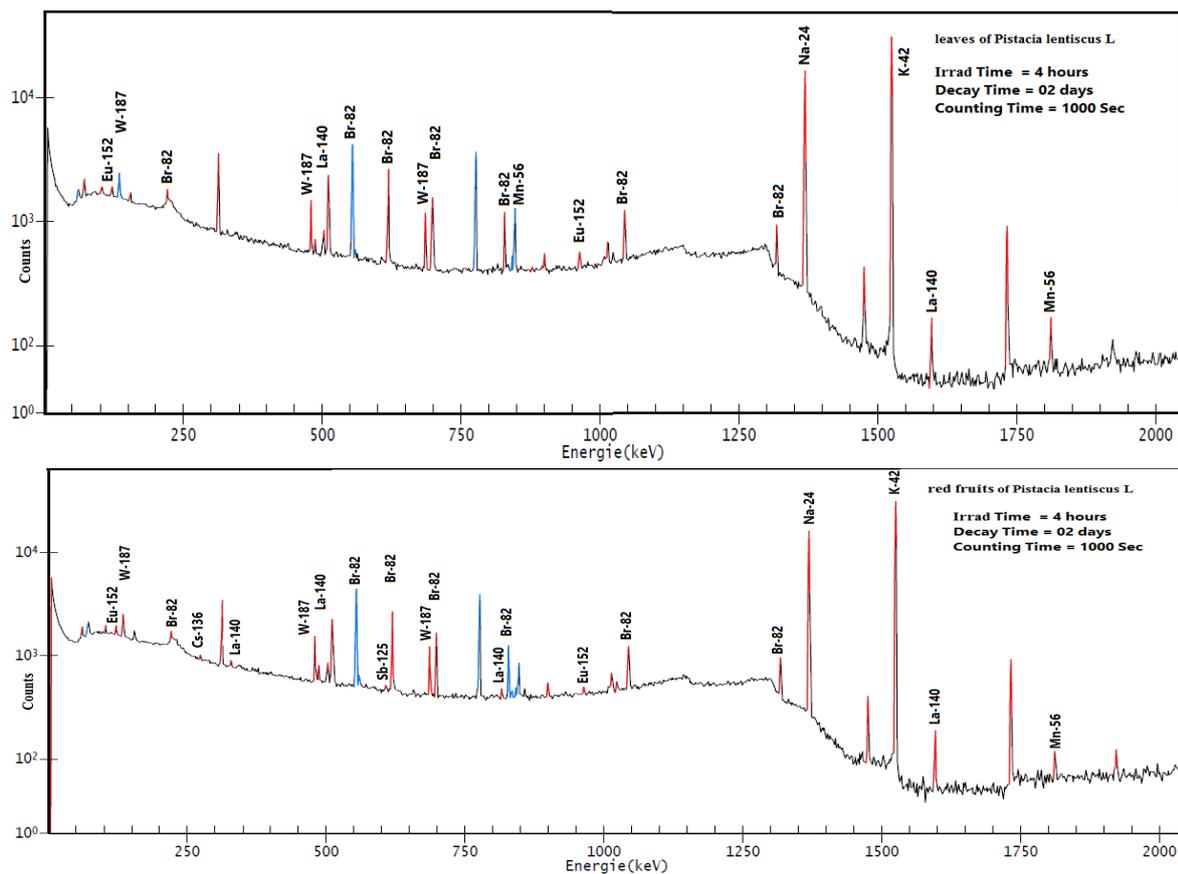


Figure 4.9 : Spectres de raies gamma collectés mesurés pendant 7200 sec.

4.3.3 Calcul de concentrations par k0-NAA

En se basant sur les équations du calcul de concentrations par la méthode k0-NAA, nous avons déterminé la teneur pour 24 éléments dans les différents types d'échantillons étudiés. L'utilisation des logiciels de calcul est très utile dans le cas de notre travail vu la complexité du travail d'analyse ou le programme HyperLaboffre une meilleure correction pour les surfaces des pics traités. Ceci conduit à l'introduction des données hautement corrigées du point de vue interférences entre les pics. Pour la technique relative, nous avons utilisé un programme MS-Excel où plusieurs colonnes ont fait l'objet d'équations indiquant toutes les étapes de l'analyse allant des données expérimentales jusqu'à la formule finale pour le calcul de concentrations. En effet, sur la base des valeurs de concentrations données par le fournisseur que nous pouvons calculer les concentrations des éléments dans l'échantillon.

4.3.4 Résultats et Discussion

Les valeurs de concentrations obtenues pour l'ensemble des plantes analysées sont données dans le tableau 4.9. Vingt-quatre éléments ont été déterminés lors de cette analyse par la méthode K_0 -NAA. Les éléments dosés sont d'ordres majeurs, mineurs et de traces.

Une étude comparative entre les parties de la plante a été effectuée sur le plan qualitatif et quantitatif. Ceci conduit à différencier entre les éléments majeurs, mineurs et traces. Cette analyse permet de bien étudier la contenance des différents types de plantes et par conséquent extraire les informations et les données spécifiques pour chaque plante analysée. Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 illustrent simultanément la contenance des éléments pour une matrice biologique d'une manière générale.

En plus, ce travail a découlé plusieurs interprétations et analyses en se basant sur les résultats que nous avons obtenus.

- Les éléments majeurs sont K, Ca déterminés dans P. lentiscus feuilles et P. lentiscus Grains.
- L'élément de potassium est le plus dominant par rapport au Ca.
- Les éléments mineurs on trouve : Br, Mn, Fe, Na, Sr et Zn. Ces éléments ont été déterminés dans tous les échantillons de la plante mais avec des concentrations plus au moins variables. En prenant l'élément Sr, la concentration la plus élevée est trouvée dans P. lentiscus feuilles, et moins riche en Sr P. lentiscus Grains., on remarque l'absence du Sr dans les feuilles de pasticia.
- On peut noter également que le Br existe en faible quantité de 84 mg/kg pour le P. lentiscus Grains mais plus considérable 203 mg/kg pour P. lentiscus feuilles.
- Le zinc étant un élément nutritif, sa contenance maximale est présente dans l'intervalle 16-11 mg/kg pour P. lentiscus Grains, P. lentiscus feuilles, respectivement.
- Les éléments As, Ce, Cr, La et Rb possèdent des concentrations inférieures à 12 mg/kg.
- Le nombre d'éléments de traces est de 16 à savoir : As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, La, Rb, Sb, Sc, Sm, W, Th, et Yb. La teneur de cette composition se situe entre 0.02 et 0.7 mg/kg.
- on remarque l'absence des éléments : Eu, Hf, Th, Yb dans le P. lentiscus Grains.

Tableau 4.9: Résultats obtenus en (mg/kg) par la méthode K0- NAA du *P. Lentiscus* feuilles et *P. Lentiscus* Grains.

	Éléments	<i>P. lentiscus</i> feuilles	<i>P. lentiscus</i> Grains	Rapport (%) (Grains/Feuilles) de P.L
Essentiel Majeur	K	8920 ± 180	17460 ± 350	51
	Ca	10465 ± 388	3480 ± 132	33
Essentiel Mineurs	Fe	203.2 ± 9.14	84.12 ± 5.55	41
	Na	54.12 ± 4.92	100 ± 0.001	54
	Zn	10.47 ± 0.471	15.91 ± 0.811	66
	Mn	13.87 ± 0.32	10.52 ± 0.50	76
Essentiel Trace	Cr	1.6 ± 0.05	2.27 ± 0.14	70
	Co	0.089 ± 0.01	0.10 ± 0.007	86
Non- Essentiel Trace	As	0.185 ± 0.016	1.945 ± 0.031	10
	Ba	7.93 ± 0.93	3.63 ± 1	46
	Br	10.49 ± 0.04	7.07 ± 0.05	67
	Ce	0.53 ± 0.06	0.23 ± 0.03	43
	Cs	0.066 ± 0.009	0.061 ± 0.007	93
	Eu	0.01 ± 0.001	ND	/
	Hf	0.03 ± 0.001	ND	/
	La	0.29 ± 0.01	0.18 ± 0.01	62
	Rb	2.93 ± 0.34	8.44 ± 0.35	35
	Sb	0.02 ± 0.001	0.03 ± 0.001	67
	Sc	0.095 ± 0.002	0.063 ± 0.001	66
	Sm	0.041 ± 0.004	0.02 ± 0.001	49
	Sr	31.13 ± 3.80	6.49 ± 1.26	21
	W	1.19 ± 0.013	0.67 ± 0.027	56
	Th	0.069 ± 0.008	ND	/
	Yb	0.02 ± 0.001	ND	/

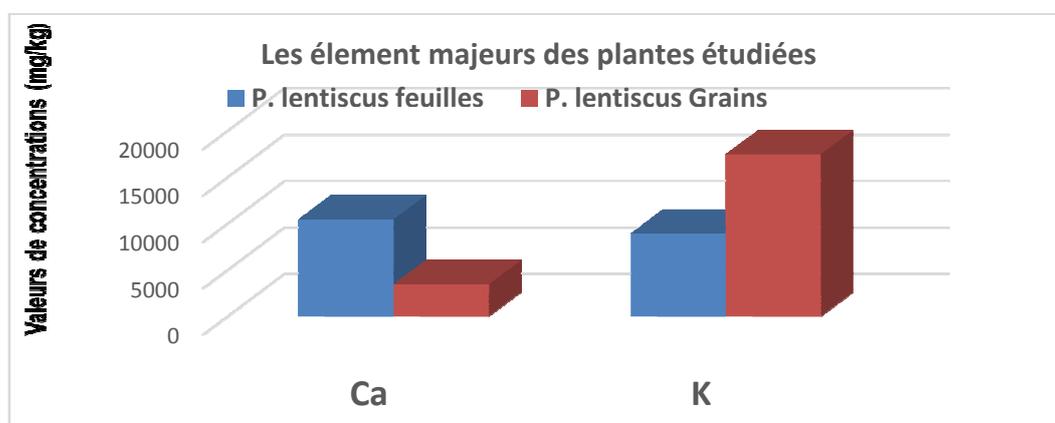


Figure 4.10 : Etude comparative des éléments majeurs.

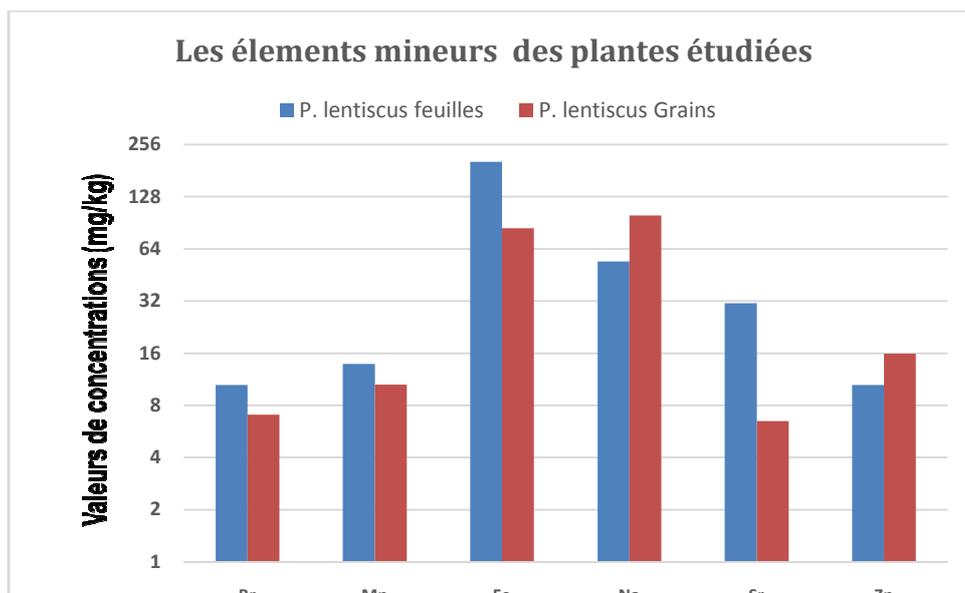


Figure 4.11 : Etude comparative des éléments mineurs.

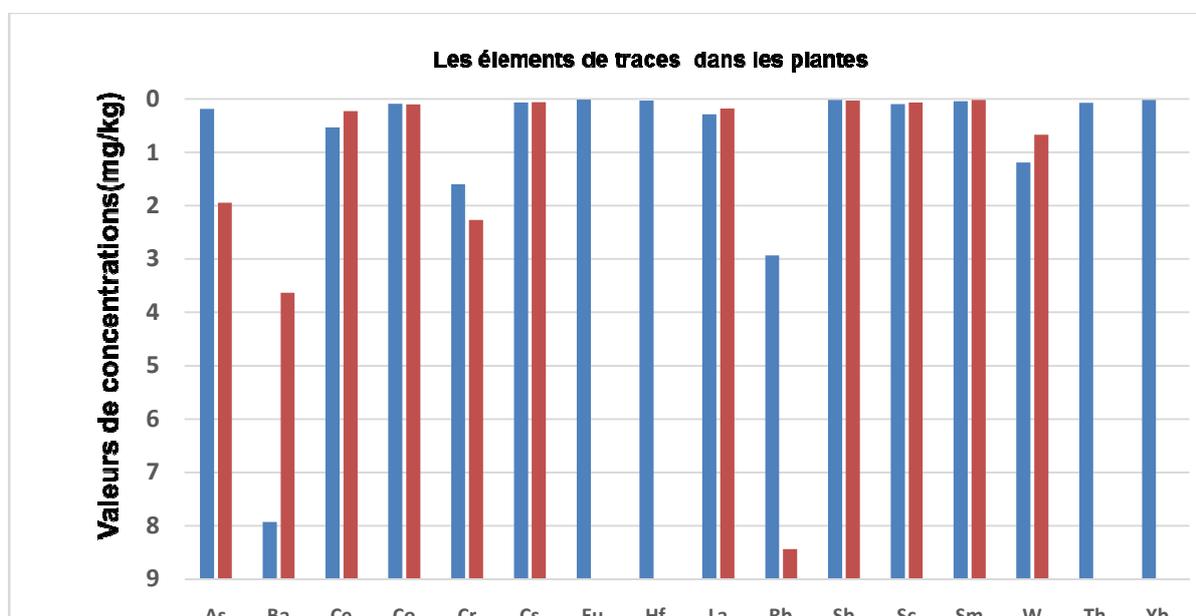


Figure 4.12 : Etude comparative des éléments de traces.

4.3.5 Evaluation des résultats et (CO/AQ)

Afin de valider nos résultats, nous avons irradié deux standards à savoir : GSV4 et NIST-1573a. En utilisant NIST-1573a comme un standard et GSV4 comme un échantillon, nous avons calculé les concentrations des éléments existants dans le standard GSV4, et vice versa. Cette procédure nous permet, d'une part, de vérifier les étapes de préparation, d'irradiation, de décroissance et de mesure, d'autre part, faire un choix judicieux du standard qui doit être utilisé pour le dosage des éléments dans les échantillons plus tard. Les résultats trouvés sont rassemblés dans le tableau (IV.8).

Afin d'estimer l'exactitude de la méthode, on compare la concentration de l'élément dosé dans le standard témoin avec celle donnée par le fournisseur. L'exactitude est déterminée selon les paramètres des standardisations Z_{score} et U_{score} défini comme suit :

Accepté si:

- Satisfaisant si $Z\text{-scorer} \leq 2$, discutable pour $2 < Z\text{-score} < 3$ et insatisfaisant pour $Z\text{-score} \geq 3$.
- $U\text{-scorer} \leq 1$ est satisfaisant et insatisfaisant si $U\text{-score} > 1$.

$$U_{score} = \frac{|X_{Lab} - X_{Ref}|}{\sqrt{\mu_{Lab}^2 + \mu_{Ref}^2}}$$

$$Z_{score} = \frac{X_{lab} - X_{Ref}}{\mu_{Ref}}$$

Où:

x_{Lab} et μ_{Lab} : résultats de laboratoire et l'écart type respectivement

x_{Ref} et μ_{Ref} : la valeur de incertitudes et l'écart type respectivement.

Tableau 4.10 : Evaluation des résultats obtenus du standard CRM-GSV4 par les paramètres U-score et Z-score

Éléments	NIST1573a				GSV 4			
	Calculées	Certifiées	Uscore	Zscore	Calculées	Certifiées	Uscore	Zscore
As	ND	0.112 ±	ND	ND	0.3±0.03	0.28±0.03	0.51	0.67
Ba	63.60±4.06	63	0.058	0.063	57.53±4.43	58±3	0.09	0.16
Br	1272±150	1300	0.117	0.147	3.39±0.26	3.4±0.4	0.03	0.04
Ca	ND	50500 ±	ND	ND	4128±239	4300±200	0.55	0.86
Ce	1.69 ± 0.18	2	0.886	-1.033	1.03±0.08	1±0.1	0.27	0.35
Co	0.56 ± 0.06	0.57 ± 0.02	0.158	-0.500	0.21±0.01	0.18±0.02	1.49	1.65
Cr	2.08 ± 0.07	1.99 ± 0.06	0.976	1.500	1.01±0.14	0.8±0.02	1.44	10.25
Cs	0.005 ± 0.052	0.053	0.912	-6.000	0.29±0.01	0.29±0.02	0.17	0.20
Fe	360 ± 17	368 ± 7	0.444	0.140	240±16	0.03±0.001	1.28	2.44
Hf	0.146 ± 0.014	0.14	0.396	0.476	ND	0.033	ND	ND
K	27600 ± 1000	27000 ±	1.177	1.200	17077±205	16600±600	0.75	0.80
La	2.51 ± 0.16	2.3	0.552	0.609	0.59±0.02	0.6 ± 0.03	0.33	0.40
Na	114.85	136 ± 4	1.889	5.288	ND	44±4	ND	ND
Rb	14.61 ± 0.83	14.89 ±	0.321	1.037	71.73±1.29	74±4	0.54	0.57
Sb	0.05 ± 0.01	0.063 ±	1.115	2.167	0.08±0.012	0.056±0.005	1.85	4.80
Sc	0.09 ± 0.01	0.1	0.555	0.667	0.14±0.002	0.085±0.017	6.02	6.11
Sm	0.26 ± 0.09	0.19	0.741	2.456	0.086±0.007	0.056±0.005	0.03	0.04
Sr	82.10 ± 10.09	85	0.178	0.227	ND	15.2±0.5	ND	ND
Th	ND	ND	ND	ND	0.061±0.006	0.058±0.009	0.28	0.50
Zn	29.14 ± 1.10	30.9 ± 0.7	1.350	-2.514	26.10±0.705	26.3±0.9	0.17	0.22

- $U\text{-scorer} \leq 1$ est satisfaisant et insatisfaisant si $U\text{-score} > 1$.
- Satisfaisant si $Z\text{-scorer} \leq 2$, discutable pour $2 < Z\text{-score} < 3$ et insatisfaisant pour $Z\text{-score} \geq 3$.

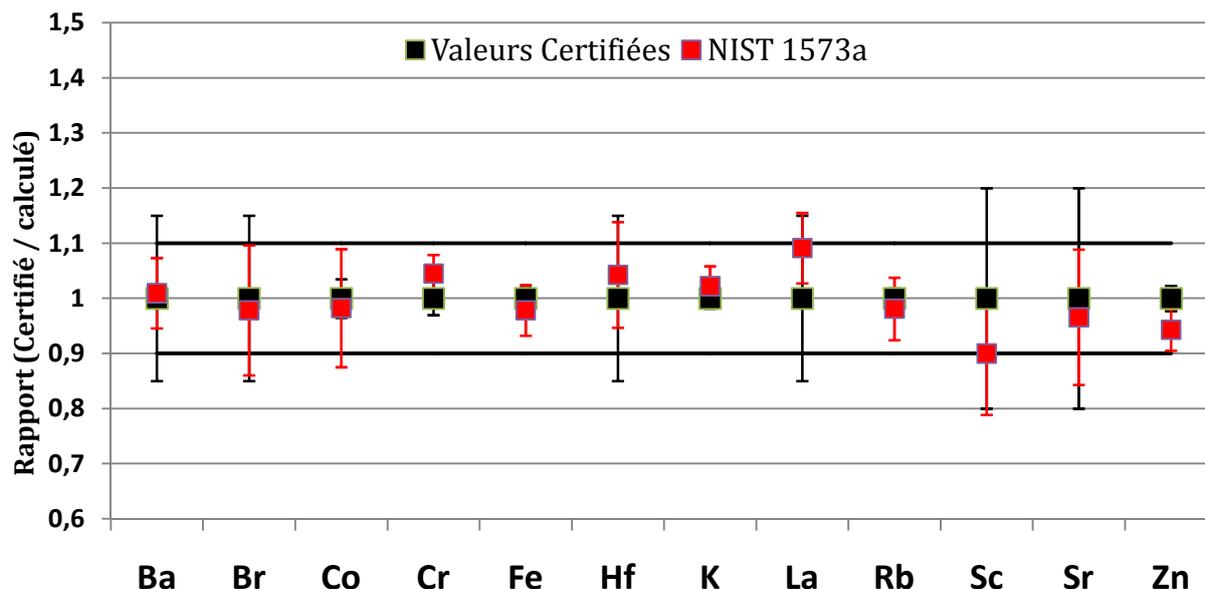


Figure 4.13 : Comparaison entre les valeurs mesurées et recommandées de NIST-1573a.

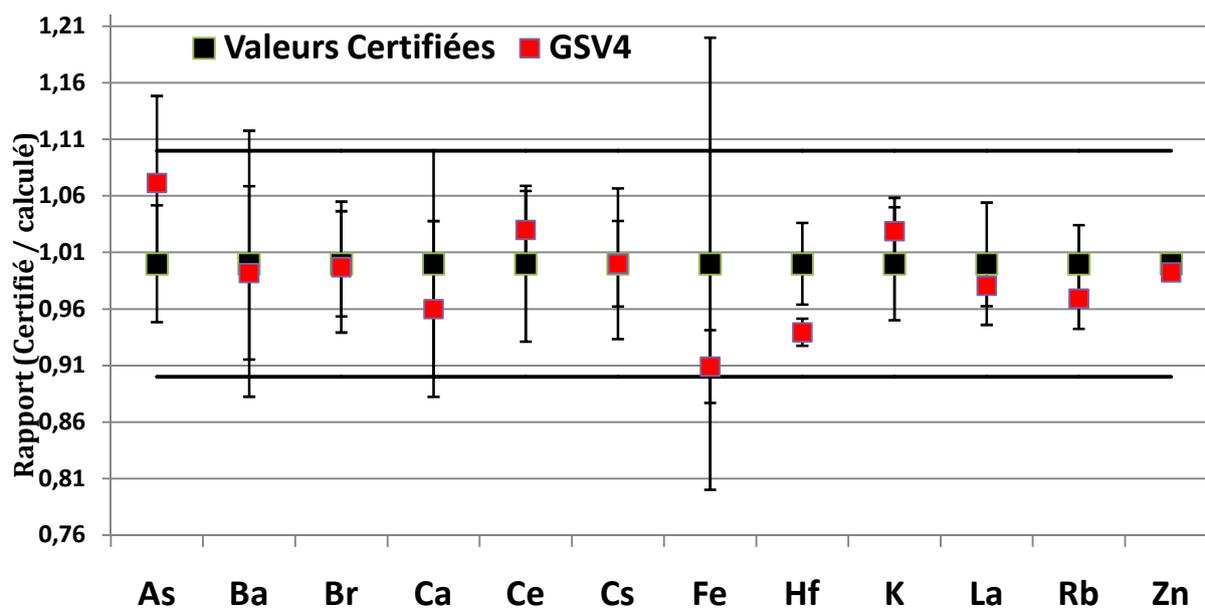


Figure 4.14 : Comparaison entre les valeurs mesurées et recommandées GSV4.

On remarque que les valeurs calculées concordent parfaitement avec les valeurs certifiées pour les éléments analysés. Les paramètres d'évaluation indiquent que les résultats obtenus sont considérés acceptables du point de vue analytique. L'analyse des valeurs Z-Score et E-score révèle que la validation par les CRM est la démarche la plus recommandée par la norme ISO17025 :2005. Les figures IV.13 et IV.14 illustrent graphiquement la traçabilité de l'analyse du CRM-GSV4 et NIST 1573a comme étant un précurseur par rapport aux échantillons étudiés dans ce travail.

CONCLUSION

Le travail de recherche mené durant six mois au niveau de département d'analyse par activation neutronique, a été réalisé en prenant en compte tous les aspects physiques et chimiques liés à la méthode NAA.

L'objectif principal du travail proposé est la maîtrise des outils analytiques et l'exécution d'une manière autonome des expériences pour l'analyse multi-élémentaire d'un grand nombre d'échantillons en particulier les plantes médicinales et nutritives.

Les connaissances de base de la dite méthode sont indispensables pour mener à bien le travail analytique. Il s'agit des principes fondamentaux basés sur le concept nucléaire de la réaction (n,γ) et les radioéléments générés en conséquence. Ceci est traduit par le développement mathématique fondé sur les phénomènes physiques existants au niveau du site d'irradiation et la détection du rayonnement gamma par les détecteurs Ge(HP). Pour le traitement et la quantification des éléments analysés, un travail d'analyse considérable a été réalisé en utilisant plusieurs logiciels à savoir : Génie 2k, HyperLab, MS-Excel et KayWin.

La méthodologie suivie dans l'exécution du programme de travail permet de bien distinguer entre les différentes phases du processus analytiques : la préparation, l'irradiation, la mesure, le calcul de concentrations ainsi l'évaluation des résultats obtenus. L'analyse de deux types de la plante *Pistacia lentiscus*, a été menée dans de bonnes conditions depuis la collecte des substances à analyser, la préparation des échantillons suivant les étapes : séchage, broyage, tamisage, l'homogénéisation et la pesée.

Des enveloppes en aluminium hyperpur ont fait l'objet d'un support pour les échantillons préparés afin d'éviter leurs contaminations ainsi avoir une forme géométrique connue. Le temps d'exposition de la capsule d'irradiation était de six heures dans le canal vertical 15 du réacteur Es-Salam. Le flux neutronique dans cette position est de $3.76 \cdot 10^{13}$ n/cm²s. La mesure du rayonnement gamma émis après un temps de refroidissement approprié a été effectuée par une chaîne de spectrométrie gamma avec un détecteur calibré préalablement en énergie et en efficacité.

Le logiciel Génie 2000 est utile pour la collection des spectres gamma selon deux voies d'analyse. Cette approche est exigée pour la détection des raies gamma caractérisés par les demi-vies moyennes et longues. Afin d'entamer l'étape traitement des spectres, le logiciel

HyperLab a été utilisé pour une étude spécifique liée au lissage du spectre obtenu par Génie 2k. Après traitement, les spectres corrigés sont parfaitement exploitables sur le plan analytique en mettant le point sur les zones les plus complexes présentant des interférences entre les pics adjacents. Toutes les corrections effectuées par ce logiciel ne peuvent conduire qu'à des résultats plus corrects par rapport aux spectres non traités.

Les données générées par le logiciel HyperLab (surfaces des pics corrigées) sont introduites directement dans le programme MS-Excel pour le calcul des concentrations selon l'approche de la technique INAA. Par contre pour les utilisateurs de la technique k0-INAA, le logiciel Kay Win a été développé pour le calcul de concentrations. En effet, les fichiers résultants du traitement par HyperLab (*.PTF et *.SPE) sont utilisés comme des inputs dans le logiciel KayWin. Ceci explique la nécessité de traiter les spectres avant le calcul et l'évaluation des résultats.

Dans ce travail, vingt-quatre (24) éléments ont été analysés dans les différents échantillons de plantes représentant des teneurs en % (Essentiel majeurs : K, Ca) et Essentiel Mineurs (Fe, Na, Zn et Mn) et Essentiel Trace (Cr et Co) et Non Essentiel Trace (As, Ba, Br, Ce, Cs, Eu, Hf, La, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, W, Th) Il y a lieu de noter que la plante analysée présente des compositions semblables en termes d'éléments et en concentrations.

L'aspect validation interne par les standards de référence, le contrôle et l'assurance qualité (CQ/AQ) des résultats a été également étudié dans notre travail. Sur le plan validation interne, deux types de CRM GSV4 et NIST 1573a ont été analysés par la technique relative ou les résultats obtenus ont été comparés avec les valeurs certifiées données par les fournisseurs. En plus, pour le concept CQ/AQ, les paramètres statistiques d'évaluation des résultats obtenus à travers Z-score, et U-score ont été calculés. Leurs évaluations indiquent que la majorité des valeurs de concentrations sont localisés dans les intervalles admissibles : $|\leq 3|$, $|\leq 1|$ des paramètres Z-score, et U-score, respectivement.

On peut conclure, que la technique k0-NAA porte un intérêt majeur pour le dosage d'un grand nombre d'éléments avec une grande précision vu son pouvoir analytique par rapport aux autres techniques. A travers cette étude, nous avons pu élargir nos connaissances dans le domaine de l'analyse par activation neutronique en utilisant une matrice très sensible analytiquement. Les résultats obtenus serviront comme une base de données pour le département NAA et aussi pour les chercheurs et analystes à l'échelle nationale et internationale.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Messaoudi M, Développement de la méthode de séparation radiochimique du sélénium basée sur l'activation neutronique RNAA et son application sur les grains de café et les feuilles de menthe, Thèse de magistère en Chimie organique appliquée ENS Kouba 2016.
- [2] AzeliT, Application de NAA au dosage des biométaux dans les aliments. Mémoire d'ingénieur Université de Sétif 1998.
Université Ferhat Abbas Sétif.
- [3] Arrarem A, Akhal T, Etude comparative entre méthodes physiques d'analyse, rapport scientifique, C.D.S.E premier semestre.
- [4] Measurement, detection and control of environmental pollutants, IAEA, Vienna, 1976.
- [5] Ab Majid A, Sarmani S, Wei K, Hamzah F, Yusoff N I, 1995. Trace elements in Malaysian medicinal plants, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 195 (1), 173-183.
- [6] Charef M, Yousfi M, Said M, Stocker P, 2008. Determination of the Fatty Acid Composition of Acorn (*Quercus*), *Pistacia lentiscus* Seeds Growing in Algeria, Journal of the American Oil Chemists Society 85 (10), 921-924.
- [7] Les radioéléments et leurs utilisations, (Série synthèse de collection CEA), Edition Eyrolles, 1980.
- [8] Josette Bedjaoui.1978.- Méthode de l'analyse gamma par activation neutronique. Thèse de magistère en génie nucléaire C.S.T.N.
- [9] Ehmman W. D. and Vance D. E., Radiochemistry and nuclear methods of analysis, John Wiley & sons, New York (1991).
- [10] Ligou (J), introduction au génie nucléaire, Presse polytechniques et université Romandes, Lausanne (1982)
- [11] Les radioéléments et leurs utilisations, (Série synthèse de collection CEA), Edition Eyrolles, 1980.
- [12] Djamel, Kamel. Étude de taux de sélénium dans la ration Alimentaire Algéroise.PFE 1998, U.S.T.H.B d'Alger
- [13] Berredgem Saïd, 2002. – Contrôle radiologique du sol autour de l'installation nucléaire de Birine. PFE de spécialisation en radioprotection, CRNB.
- [14] janaene-parent, analyse par activation neutronique de la charpie desécheuses, bUniversité de Montréal, MARS 2000
- [15] Loveland W., Morrissey D. J., and Seaborg G. T., Modern Nuclear Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2006).

- [16] Tolgyessy J, and Kyrs M, Radio analytical Chemistry Vol. 2.
- [17] Blanc D., Physique Nucléaire, Masson et C^{ie}, Paris (1974).
- [18] Ehmann W. D. and Vance D. E., Radiochemistry and nuclear methods of analysis, John Wiley & sons, New York (1991).
- [19] Ibrahim AlfadilAlnour, Noorddin Ibrahim, IewHwi Fen, International Journal of the Physical Sciences Vol. (17), 2 September 2011
- [20] R. Zeisler, N. Vajda, G. Kennedy, G. Lamaze; G. L. Molnar; Activation Analysis National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg,MD, USA.
- [21] Mme ALGHEM HAMIDATOU Lylia, implémentation et validation de méthode de standardisation de l'analyse par activation neutronique k₀-NAA, université mentouri de Constantine faculté des sciences department de physique 2005
- [22] Hamidatou L, Dekar S, Boukari S, 2012. k₀-NAA quality assessment in an Algerian laboratory by analysis of SMELs and four IAEA reference materials using Es-Salam research reactor, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 682, 75-78
- [23] Hamidatou L, Khaled S, Akhal T, Ramdhane M, 2009. Determination of trace elements in cigarette tobacco with the k₀-based NAA method using Es-Salam research reactor. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 281, 535-540.
- [24] Loveland W., Morrissey D. J., and Seaborg G. T., Modern Nuclear Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2006).
- [25] Verheijke M. L., Jaspers H. J. J., Hansen J. M. G., and Thunissen M. J. J., Jour. Radioanal. and Nucl. Chem., 113, 397(1987).
- [26] X.Lin, Baumgartner, jour of Radioanalytical and nuclear chemistry vol.215, (1997)
- [27] R. Zeisler, N. Vajda, G. Kennedy, G. Lamaze; G. L. Molnar; Activation Analysis National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg,MD, USA.
- [28] ANSI/IEEE Std 325-1996 (1997). IEEE Standard Test Procedures for Germanium Gamma-Ray Detectors. (Inst. of Elect. And Electronics Engineers, Inc., New York. USA).
- [29] Marian Romeo Calin• Mihaela Antonina Calin, Laurentiu Done, Alexandru Erminiu Druker, Adrian Cantemir Calin. Assessment of calibration parameters for gamma-ray spectrometry systems, J Radioanal Nucl Chem (2011) 288:547–552.
- [30] Radiation Detection and Measurement (3rd Ed.), G. F. Knoll, John Wiley & Sons, Inc. (2000).
- [31] Gordon R. Gilmore. Practical Gamma-Ray Spectrometry (2nd Ed.), John Wiley & Sons Ltd, England (2008)
- [32] Handbook of Chemistry and Physics (90th Ed.), D. R. Lide (Ed.), CRC Press (2010)
- [33] Guinn V. P., Jour. Radioanal and Nucl. Chem., 72, 645 (1982).

- [34] Genie 2k Spectroscopy Software (2009) Customization Tools and Operation Manuals. Canberra Industries, Inc
- [35] HyperLab 2005 System: Installation and Quick Start Guides. HyperLabs Software, Budapest, Hungary
- [36] Kayzero for Windows (KayWin) (2007) User's manual, for reactor neutron activation analysis (NAA) using the k_0 -standardization method, v2.42
- [37] Hamidatou L, Ramdhane M, 2008. Characterization of neutron spectrum at Es-Salam Research Reactor using Høgdahl convention and Westcott formalism for the k_0 -based neutron activation analysis, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 278 (3), 627-630.