

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire

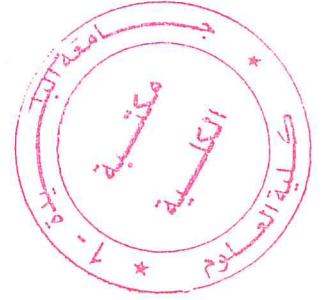
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



Faculté des Sciences
Département de Physique



MEMOIRE

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : rayonnements matière

Présenté par : BAMAHA MED Mohamed Yakoub

THEME

**Microanalyse Physico – Chimique du lait en Poudre
par la Technique XRF**

Année universitaire 2015 / 2016

Soutenu Publiquement le : 23/ 06 / 2016 devant le jury :

Président

M. AKBI

Professeur

ENPEI, Rouïba/ UMB-Boumerdes

Encadreur

CH. METAOUI

Maitre Assistant A

Université de Blida 1

Examineur

A. BENROUKIA

Maitre Assistant A

Université de Blida 1

T. DOUMAZ

Maitre Assistant A

Université de Blida 1

Remerciements

Avec louange et prière , je remercie DIEU pour sa miséricorde, sa bénédiction, de m'avoir soutenu sereinement par le courage et la volonté lors de l'élaboration de ce modeste mémoire de recherche scientifique en physique de l'interaction rayonnements - matières au sein du labo de Physique appliquée dirigé par le professeur PR M.A BENAMAR , à l'université de BLIDA.

Je salue avec reconnaissance et remerciements les efforts de la directrice de mémoire : **Chafia. METAOUI bent Benaouda** – enseignante de physique en option : Matieres - Rayonnements, pour les conseils et orientations , judicieusement fournies à la dimension de ce thème d'actualité en sécurité agro alimentaire et santé publique .

Je remercie amplement, le professeur PR M.A. BENAMAR pour : ses recommandations objectives , sa mise en disponibilité de l'équipement et du personnel dévoué de son laboratoire. Je salue aussi avec respect et gratitude le dévouement de la coordiatrice de Master Matieres -Rayonnements de l'université de BLIDA : **DR L. BABA AHMED**.

Je transmets mes respects distingués à Mme S.OUIR : la chef de département de physique d'avoir été constamment à l'écout de nos préoccupations et au PR M. BENTIBA : le doyen de la faculté des sciences exactes.

Je dois reconnaissance , remerciements et respects au DR SID-AHMED YAHIAOUI et tot PR de la Facculté des Sciences de l'université de BLIDA , d'avoir corrigé avec patience et soing mon modeste travail ainsi que d'avoir honorer la présidence du jury.

Mes salutations distinguées et remerciements chaleureux aux honorables membres de jury qui ont enrichi le contexte par leurs remarques et corrections efficaces :

Examineur :**MAA Ben Roukia** et **DR Domaz** – Université de BLIDA.

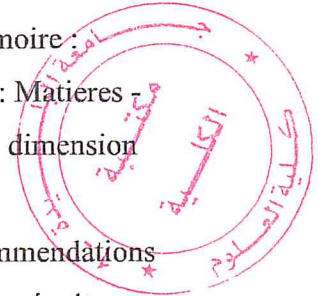
Rapporteur : **DR A . BENROUKIA** – Université de BLIDA.

Je remercie vivement les invités :

M.A.A BERKANE :Chargé de cours en Mathématiques –Université de BLIDA.

M.A.A LATROUSSE:Chargé de cours en Physique – Université de BLIDA

Je remercie aussi tous mes enseignants de l'option : Matieres -Rayonnements – Université de BLIDA. .



Merci à tous mes camarades de Master de la promotion (2014-2016) option : Matieres -
Rayonnements de l'université de BLIDA.

DEDICACES

*A MES CHERS GRANDS PARENTS : B. FATOM ET B. FADMATA.

*A MES CHERS PARENTS : ABDELLAH ET SAFIA

*A MES CHERS FRERES : MASTAPHA , SALH , ABDALMALK , ABDALMAJED

*A MES SŒURS : ZAYNAB , MALIKA , ALALYA.

*A TOUS LES MEMBRES DE LA GRANDE FAMILLE BAMHAMMED , A LA COMMUNE ; IN
AMGULE , WILAYA : TAMANRASSET.

*A TOUS MES AMIS SINCERES SPECIALEMENT DE LA CITE UNIVERSITAIRE DE GARÇONS ET DE
L'UNIVERSITE DE BLIDA.

*A MON PAYS : ALGERIE AVANT TOUS, POUR LAQUELLE, JE M'INCLINE SERVITEUR DEVOUE.

*A TOUS LES PHYSICIENS ET MATHEMATICIENS , QUI ONT PERCE LES SECRETS DE LA
NATURE AFIN D'AMELIORER L'EXISTENCE HUMAINE .

A VOUS TOUS CORDIALEMENT ET SINCEREMENT :

MOHAMMED YAKOUB BAMHAMMED .

Abstract

Milk contains all the essential nutrients for all physiological function of the body system. According to Byron *et al* (1974) [30] the average composition of milk is water 87.20%, dry matter 12.80% (fat 3.70%, Protein 3.50%, Lactose 4.90% and Ash 0.70%). Dry milk or powder milk is a product obtained by the removal of water and fat from whole milk. Consumers do not have any idea about the quality of milk powder what they are purchasing from the market. The present study was undertaken to evaluate some chemical parameters of powder milk available at local market in Algeria using the XRF technique, a fast, non-destructive with very high accuracy and reproducibility better than $\pm 0.1\%$. Typical limits of detection are from 0.1 to 10 ppm. Powder milk samples of seven different brands were collected from local market. The measurements are carried out directly on solid milk (powder) with no preparation of the sample. The measurement was done on large volumes (g) varying from 0.5 g to 1 g for each sample, which makes it possible to obtain more representative results of the milk powder. Moreover, Results showed that powder milk was more nutritious with significantly higher Concentration of Ca and Mg and had significant lower concentration of Pb, Cd, and Ni

Résumé

Le lait contient tous les nutriments essentiels pour toutes les fonctions physiologiques du système corporel. Selon Byron *et al* (1974) [30], la composition moyenne du lait est de l'eau à 87,20%, la matière sèche 12,80% (matières grasses 3,70%, protéine 3,50%, lactose 4,90% et cendres 0,70%). Le lait sec ou le lait en poudre est un produit obtenu par l'élimination de l'eau et de la graisse du lait entier. Les consommateurs n'ont aucune idée sur la qualité du lait en poudre qu'ils achètent sur le marché. La présente étude a été entreprise pour évaluer certains paramètres chimiques du lait en poudre disponibles sur le marché local en Algérie en utilisant la technique XRF, c'est une méthode d'analyse rapide, non destructive avec une précision et une reproductibilité très élevée supérieure à $\pm 0,1\%$. Les limites typiques de détection sont de 0,1 à 10 ppm. Des échantillons de lait en poudre de sept marques différentes ont été collectés sur le marché local. Les mesures sont effectuées directement sur du lait solide (poudre) sans préparation de l'échantillon. La mesure a été effectuée sur de grands volumes (g) variant de 0,5 g à 1 g pour chaque échantillon, ce qui permet d'obtenir des résultats plus représentatifs de la poudre de lait. En outre, les résultats ont montré que le lait en poudre était plus nutritif avec une concentration significativement plus élevée de Ca et de Mg et avait une concentration significativement plus faible de Pb, Cd et Ni

ملخص

الحليب يحتوي على جميع العناصر الغذائية الأساسية لجميع الوظائف الفسيولوجية في الجسم. وفقا لبايرون وآخرون (1974) [30] عادة يتكون الحليب من الماء 87.20٪، المادة الجافة 12.80٪ (الدهون 3.70٪، البروتين 3.50٪، اللاكتوز 4.90٪ والرماد 0.70٪). الحليب الجاف أو مسحوق الحليب هو منتج تم الحصول عليه عن طريق إزالة الماء والدهون من الحليب الكامل. المستهلكون ليس لديهم أي فكرة عن نوعية مسحوق الحليب الذي يشترون من السوق. أجريت الدراسة الحالية لتقييم بعض الخصائص الكيميائية لحليب البودرة المتوفرة في السوق المحلي في الجزائر باستخدام تقنية XRF وهي طريقة تحليل سريعة وغير مدمرة. تتمتع بدقة عالية واستنساخ أفضل من $\pm 0.1\%$. الحدود النموذجية للكشف هي من 0.1 إلى 10 جزء في المليون. تم جمع عينات من مسحوق الحليب من سبع ماركات مختلفة من السوق المحلية. يتم إجراء القياسات مباشرة على الحليب الصلب (مسحوق) مع عدم إعداد مسبق للعينة. تم إجراء القياس على أحجام كبيرة (g) تتفاوت من 0.5 غرام إلى 1 غرام لكل عينة، مما يرفع من إمكانية الحصول على نتائج أكثر دقة لمسحوق الحليب. وعلاوة على ذلك، أظهرت النتائج أن مسحوق الحليب كان أكثر مغذي مع تركيز أعلى بكثير من الكالسيوم والمغنيسيوم وكان تركيز أقل بكثير من Fe و Ni و Cd

Table des matieres

Introduction générale.....	1
Chapitre I :les techniques de Caractérisation microanalyse par rayonnements et généralités sur lait	
I-1- Introduction.....	2
I-2- les techniques de caractérisation physico-chimique.....	2
I-2-1- Microscopie.....	2
I-2-2- Spectroscopie.....	3
I-2-3- Essai Macroscopique.....	3
I-3- L'interaction Rayonnement-Matière.....	4
I-3-1- Classifications et pouvoirs ionisant des rayonnements.....	4
I-3-2- Paramètres caracteristiques des rayonnements.....	5
I-3-3- Interactions des particules dans matière.....	5
I-3-3-1- Section efficace et libre parcours moyen.....	5
I-3-3-2- Interactions des photons RX et GAMMA avec la matière.....	8
I-4- Approche quantique :Théorie-Perturbations stationnaires.....	9
I-4-1- Niveux non dégénérés.....	10
A- Méthode de Rayleigh-Schrödingér.....	10
B- Méthode de Brillouin-Wigner.....	10
I-4-2- Niveaux dégénérés.....	11

I-5- Etude Comparative et qualitative du lait.....	12
I-6- Les caractéristiques microbiologiques du lait.....	13
I-6-1- Flore originelle.....	13
I-6-2- Flore de contamination.....	13

Chapitre II: Les Techniques de Microanalyse par XRF

II-1- Introduction.....	15
II-2- Bases physiques théoriques-Méthodes d'analyses utilisées.....	15
II-2-1- Propriétés des photons RX.....	15
II-2-2- La fluorescence RX.....	16
a) Principe.....	17
b) Analyse qualitative.....	18
c) Analyse quantitative.....	18
II-3- Objectifs et principes.....	18
II-4- Description du matériel et modes d'emplois.....	19
II-4-1 Tube de Coolidge à RX.....	19
II-4-2- L'équipement général de la technique XRF.....	22
II-4-2-1- Balance analytique	22
II-4-2-2- Appareil de XRF : Epsilon 3.....	22
II-4-2-3- Panneau de commande.....	24
II-5- Méthodes de mesures.....	26
II-5-1- Méthode des standards externes.....	26

II-5-1-1- Principe.....	26
II-5-1-2- Préparation d'échantillons.....	26
II-5-1-3- Analyse des échantillons.....	27
II-5-2- Spectres d'absorptions des composants du matériau-cible.....	28

Chapitre III : Résultats et discussion

III-1- Introduction.....	29
III-2- Définition de l'objet d'étude :le lait en poudre.....	29
III-2-1- Définition du produit lait.....	29
III-2-2- Aspect et composition du lait liquide.....	29
III-2-3- Propriétés physico-chimiques du lait entier en poudre.....	31
III-2-4- Technologie de fabrication du lait en poudre.....	33
III-2-5- Emballage et stockage du lait en poudre.....	34
III-2-6- Instantanéisation.....	35
III-2-6-1- Agglomération.....	35
III-2-6-2- Lécithinisation.....	36
III-3- Description du matériel et modes d'emplois.....	36
III-3-1- Caractéristiques.....	36
III-3-2- Description.....	36
III-4- Résultats expérimentaux d'analyse du lait en poudre.....	37
III-4-1- Calibration de l'appareil XRF.....	37
III-4-2- fit :Graphes par logiciel ORIGIN 8.0.....	38

III-4-2-1- Les graphes de intensité I(cps) en fonction de la masse échantillon :I=f(m)	38
III-4-3- Sensibilité.....	41
III-4-4- Corrections de masses.....	43
III-4-5- Sensibilité.....	43
III-4-6- Calcul d'erreur.....	43
III-4-7- Bruit de fond et effet de matrice.....	44
III-4-8- Limite de détection.....	45
III-4-9- Spectres d'absorption de quelques composants.....	46
III-4-10- Concentrations de quelques composants.....	54
III-5- Comparaison des concentrations expérimentales des échantions nationaux de lait en poudre avec le standard-référence.....	56
III-6- Analyses physico-chimiques pour contrôle-qualité des produits alimentaires...56	
III-6-1- Analyse des produits laitiers.....	56
III-6-2- Contrôle des critères de fraîcheur.....	57
III-6-3- Analyses dans le cadre des exportations et Importations.....	57
III-6-4- Analyses métrologiques et critères de qualité.....	57
III-7- Contrôle-Qualité.....	58
III-8- Consommation du lait en Algérie.....	58
Conclusion générale.....	60
Bibliographie.....	61
Annexes.....	64

Liste des figures

Fig - I-1- Illustration de l'interaction rayonnement - matière.....	6
Fig - I-2- Diffusion Compton à un angle θ	9
Fig - II-1- Spectre électromagnétique.....	16
Fig - II-2- Effet photoélectrique.....	17
Fig- II- 3- Principales Transitions permises des électrons des couches internes.....	18
Fig- II- 4- Schéma d'un tube de Coolidge à fenêtre latérale	19
Fig- II- 5- Photos deux tubes radiogènes.....	20
Fig- II- 6- Spectre d'émission des RX par le tube de Coolidge. Relation entre intensité I et énergie E du faisceau RX : $I = f(E)$	21
Fig- II- 7- Spectre d'émission du flux de photons RX à variation d'énergie dE.....	22
Fig- II-8-Appareil de fluorescence à RX : Epsilon 3 – Vue avant.....	22
Fig- II- 9- Composants de l'Epsilon 3 –Vue arrière.....	23
Fig- II- 10- Composants de l'Epsilon 3 – fonctionnalités des boutons.....	24
Fig- II- 11- Raccordements d'alimentation de l'Epsilon 3 avec un boîtier de connexions.....	25
Fig- II- 12- Phases de préparations des échantillons.....	26
Fig- II- 13- Phase de dépôt des échantillons et fermeture.....	27
Fig- II- 14- Chemin optique du faisceau RX.....	27
Fig- II- 15-Spectre d'absorption des éléments chimiques d'un matériau-cible composé...28	
Fig- III- 1-Microstructure du lait en poudre (image en microscopie électronique), à droite séché sur cylindres et à gauche séché par atomisation; grandeur des particules: poudre issue du séchage sur cylindres, particule principale env. 250–500 μm de diamètre, poudre issue du séchage par atomisation, particule principale 25–50 μm de diamètre. (Source: Livstek).....	33
Fig- III- 2- : $I = f(m)$ du chlore (Cl) et Magnésium(Mg) pour masses différentes par rapport à 0.1 et 01g de deux standards différents.....	38

Fig- III- 3 - I= f(m) du silicium (Si) pour masses différentes par rapport à 0.1 et 01g de standard 02.....	39
Fig- III- 4- I= f(m) du Barium(Ba) et Chlore (Cl) pour masses différentes par rapport à 0.1 et 01g de deux standards différents.....	39
Fig- III- 5- I= f(m) du de Sodium (Na) dans la molécule Sodium hydrogéo carbonate Pour quatre masses différentes sur la surface.....	40
Fig- III- 6- I= f(m) du Chlore (Cl) et du Sodium (Na) pour quatre masses différentes sur la surface.....	40
Fig-III- 7 - Sensibilité du (Cl) et du (Mg) en fonction d'épaisseur dans la molécule $MgCl_2$	41
Fig-III- 8-Sensibilité du (Na) et du (P) en fonction d'épaisseur dans la molécule $(Na HP O_4 7H_2O)$	42
Fig-III- 9-Sensibilité du (Zn) du (S) en fonction d'épaisseur dans la molécule $(Zn So_4. 7H_2O)$	43
Fig III- 10-Sensibilité des éléments pour chaque standard en fonction de numéro atomique (Z)	44
Fig-III- 11-.Les différents processus d'interaction photon-matière.....	45
Fig-III- 12-.Limite de détection des éléments pour chaque standard en fonction de numéro	45
Fig-III- 13- -Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 01.....	46
Fig-III- 14- -Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 02.....	47
Fig-III- 15- -Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 03.....	48
Fig-III- 16- -Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 04.....	49
Fig-III- 17- -Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 05.....	50
Fig-III- 18- -Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 06.....	51
Fig-III- 19- -Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 07.....	52
Fig-III- 20- -Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 08.....	53

Liste des tableaux

Tableau -I-1- Les principaux groupes bactériens du lait (Alais, 1984).....	14
Tableau III-1-Les différents composants physico-chimiques du lait de vache.....	30
Tableau III-2-Les Propriétés physico-chimiques du lait de vache.....	31
Tableau III-3-Les Propriétés physico-chimiques du lait en poudre.....	33
Tableau -III- 4- Liste des noms des standards –référence.....	37
Tableau III-5- Les concentrations pour un masse de lait en poudre = 0.5 g.....	54
Tableau III-6- Les concentrations pour un masse de lait en poudre = 1g	55

Liste des Annexes

Annexe N° 01 : Tableau de classification périodique des éléments chimiques	64
Annexe N° 02 : Système d'unités atomiques.....	65
Annexe N° 03 : Normes AFNOR - Méthodes d'analyses -Qualité du lait	67
Annexe N° 04: Les normes ISO de qualité du lait en poudre	68
Annexe N° 05: Normes standard- référence – appareiller XRF/EPSILON 3.....	69

Nomenclature _Sujet

<u>Symbole .</u>	<u>Nomination.</u>
A	Nombre de masse.
α	Constante de structure fine = 1/ 137
AFNOR	Agence française de normalisation.
AQ	Assurance – qualité
Ar	Poids atomique par rapport
dw	Probabilité d' interaction .
\vec{B}	Induction magnétique.
BG	Bruit de fond .
BF	Bande passante de fréquence .
C	Célérité- lumière dans le vide ou dans l'air.
C_i %	Concentration du composant (i).
CPS	Coups par seconde : unité d'intensité
CNIS	Centre national de l'informatique et des statistiques
CRAPC	Centre de recherche en analyses physico-chimique
d	Distance inter réticulaire entre plans atomique.
$(\frac{d\sigma}{d\Omega})$	Section efficace différentielle d'interaction.
E	Energie électromagnétique.
\vec{E}	Champ électrique.
E_n	Energie propre de l'état (n).
$E_{excitation}$	Energie d'excitation.
$E_{ionisation}$	Energie d'ionisation.
$E_{vibration}$	Energie de vibration.
$E_{rotation}$	Energie de rotation.
e	Charge élémentaire de l'électron.
ϵ_M	Permittivité électrique du milieu.
F_i	Fraction molaire.
f	Fréquence oscillation.
LLD	Limite de détection

H	Hamiltonien .
\vec{H}	Champ électromagnétique.
h	Constante de Planck.
HT	Haute tension d'alimentation. électrique .
I	Intensité électrique d'alimentation.
ISO	International Standardization Organisation.
J	Moment cinétique total.
k	Module du vecteur d'onde.
ψ_n .	Fonction d'onde propre de l'état (n).
LLD	Limite de détection
λ	Longueur d'onde.
l	Moment angulaire orbital.
M_i	Masse molaire.
m_i	Masse du composant (i).
M_T	Masse total de l'échantillon
μ .	Coefficient d'absorption linéaire .
μ_m	Coefficient d'absorption massique.
μ_M	Permeabilité magnétique du milieu.
N :	Nombre d'atomes par unité de volume.
N_A :	Nombre d'Avogadro (6, 022 141 79 10 ²³ mol ⁻¹)
NAA	Neutron Activation Analysis .
n	Nombre principal d'état .
OMS	Organisation Mondiale de la Santé.
ONS	Office National des Statistiques
<i>O. E. M</i>	Onde électromagnétique.
Ω	Cone ou angle solide de détection.
ω .	Pulsation d'oscillation.
P	Puissance électrique d'alimentation.
p	Impulsion du potentiel.
$P(x)$	Probabilité – particule-interaction à une distance x .
PIX	Particle Induced X- Ray Fluorescence .
R %	Résolution.
R_n	Rayon de l'orbite (n) .

$(r, \hat{\theta}, \hat{\varphi})$	Repère sphérique.
$(r, \hat{\theta}, z)$	Repère cylindrique.
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry.
Ref	Référence.
ρ	Masse volumique de l'échantillon ou densité du matériau
S	Spin.
\vec{S}	Vecteur de Poynting : Densité d'énergie électromagnétique.
σ	Section efficace totale d'interaction
$\overline{\sigma}$	Moyenne d'onde.
T	Période – oscillation.
t	Paramètre temps.
T	Période oscillation du rayonnement.
τ	Durée de vie de l'état excité.
U	Potentiel d'interaction - Perturbation.
V	Différence de Potentiel électrique.
v	Volume de l'échantillon.
XRF	Fluorescence par RX.
A_ZX_N	Elément chimique : X.
(x, y, z)	Repère cartésien.
Z_i	Numéro atomique du composant (i).
V	Différence de Potentiel électrique.
\overline{v}_φ	Vitesse de phase - O.E.M.
\overline{v}_g	Vitesse de groupe - O.E.M.
$W_{\text{extraction}}$	Energie d'extraction.
W	Energie électrique d'alimentation.

Introduction générale

En raison de besoin de l'homme pour le lait l'innovation de nouvelle technologie permet de conservation du lait pendant une longue durée.

Cette procédure qui passe par une étape d'analyse et de contrôle nécessaire. L'état à mise en point des mesures de contrôle et des procédures d'analyse pour assurer la qualité du lait en poudre et protéger la santé de consommateur ainsi que pour la sécurité alimentaire selon des normes international se centralise autour des axes majeur :hygiène, santé, sécurité.

Ce contrôle physique-chimique et micro biologique s'impose pour accomplir cette tâche de protection. Ce contrôle se fait à travers des différentes techniques d'analyse.

Nous avons choisi de présenter la technique XRF à l'analyse non destructifs, multi élémentaires et résultats rapides. Appliquée au lait en poudre disponible sur la marche nationale.

Don le chapitre I, nous allons présenter les formalismes des différents technique d'analyse par rayonnement, étude comparative et qualité du lait.

Dons les deuxième chapitre, nous allons parler de technique de micro-analyse par X-Ray Fluorescence XRF.

Dons les dernière chapitre, nous allons parler d'analyse physique-chimique du lait en poudre par XRF, résultats et descriptions.

Chapitre I

Les Techniques de Microanalyse - Caractérisation par rayonnements et généralité sur le lait.

I-1- Introduction.

La caractérisation physico- chimique, est un processus qui détermine la structure et les propriétés sondées et mesurées d'un matériau dans le domaine de la science des matériaux. La portée de la limite de rigueur diffère souvent selon les définitions du champ d'applications : études de la structure et des propriétés microscopiques des matériaux, microanalyse des matériaux , formation image - atomes et liaisons chimiques , jusqu'aux centimètres dans le cas d' image des structures en industries métallurgiques.

L'arrivée au 20ème siècle a révolutionné la formation image et l'analyse des structures et leurs compositions sur des échelles nanométriques menant à une énorme compréhension des variations de différentes propriétés et comportements entre différents matériaux. Récemment, la résolution spatio-temporelle de l'imagerie , a augmenté au maximum suite aux faveurs des composants électroniques et de l'outil informatique.

I-2-Les techniques de caractérisation physico-chimique.

I-2-1-Microscopie.

La microscopie est une catégorie des techniques de caractérisation que la sonde et tracent la structure extérieure et à fleur de terre d'un matériel. Ces techniques peuvent employer ou les sondes en porte-à-faux physiques pour recueillir des données au sujet de la

structure de témoin sur une gamme des balances de longueur. Quelques exemples communs des instruments de microscopie incluent :[13]

Microscope optique

Microscope électronique de balayage

Microscope électronique de transmission (TEM)

Microscope d'ion de champ (FIM)

Microscope de balayage de perçage d'un tunnel (STM)

Microscope atomique de force (AFM)

Topographie de diffraction de rayon X (XRT) .

I-2-2-Spectroscopie .

Cet ensemble de techniques emploient des principes pour indiquer : la composition physico-chimique, la variation de la composition, la structure des cristaux et les propriétés photoélectriques des matériaux. Ces méthodes incluent quelques instruments communs :

Spectroscopie à énergie-Dispersive de rayon X (EDX)

Spectroscopie dispersive de rayon X de longueur d'onde (WDX)

Diffraction par R X (XRD)

Spectrométrie de masse.

Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN).

Spectrométrie ionique secondaire (SIMS)

Spectroscopie par déperdition d'énergie d'électron (EELS).

Spectroscopie par électrons- Auger.

Spectroscopie par photoélectron à RX (XPS).

Spectroscopie Ultra-violet-évidente (UV-VIS).

Thermoluminescence (TL).

Photoluminescence (PL).

I-2-3-Essai Macroscopique.

Une gamme énorme des techniques sont employées pour caractériser de diverses propriétés macroscopiques des matériaux, incluant :

** Essai mécanique, y compris l'essai de tension, compressif, de torsion, de fluage, de fatigue, de dureté et de rugosité.

** Analyse thermique différentielle (DTA).

** Analyse thermique diélectrique.

** Analyse thermogravimétrique (TGA)

** Technique d'excitation d'impulsion (IET)

** Techniques par ultrasons impliquant : la spectroscopie par résonances des ultrasons et la méthode du domaine de temps de test à ultrasons .

I-3- L'interaction Rayonnement –Matière.

I-3- 1-Classifications et pouvoirs ionisant des rayonnements.

- **Classification par nature et origine de la particule élémentaire.**
 - Origine périphérique atomique.
 - Origine nucléaire.
- **Classification par masse de la particule élémentaire.**
 - Particule élémentaire légère.
 - Particule élémentaire lourde.
- **Classification par charge électrique de la particule élémentaire.**
 - Particule élémentaire non chargée : neutre.
 - Particule élémentaire chargée.
- **Classification par pouvoir ionisant.**
 - Rayonnements ionisants.
 - Rayonnements non ionisants.
- **Classification par dureté : énergie du rayonnement.**
 - Rayonnements mou.
 - Rayonnements dur.
- **Classification par dureté : énergie du rayonnement.**
 - Rayonnements mous.
 - Rayonnements durs.
- **Rayonnements électromagnétiques à base de photons :**
 - Rayonnements : Cosmiques, Gamma, RX,
 - Rayonnements : Laser, UV , VB , IR .
- **Rayonnements particuliers.**
 - Rayonnement à base d'électrons.
 - Rayonnement à base de protons.

- Rayonnement à base de neutrons.
- Rayonnement à base de particule alpha.
- Rayonnements à base d'ions lourds.
- Rayonnements à base de fragments de fission nucléaire.
- Rayonnements issus d'une fusion thermonucléaire.

I-3- 2- Paramètres caractéristiques des rayonnements.

- Equivalence masse énergie rayonnée d'une particule élémentaire.
- Facteur de qualité d'un rayonnement
- Mesure du rendement en profondeur de pénétration dans la cible.
- Calcul dosimétrique manuel.
- Paramètres d'expositions aux rayonnements.
- Paramètres d'interaction rayonnements -matière.
- Détection des rayonnements : incidents, de fuites, diffusées.

I-3- 3- Interactions des particules dans la matière .

I - 3 –3- 1- Section efficace et libre parcours moyen .

Si des particules se propagent dans la matière, il y aura une certaine probabilité à agir l'un sur l'autre avec les noyaux ou avec les électrons présents.. Dans une tranche très mince de matière, cette probabilité est évidemment proportionnelle à l'épaisseur de la tranche et au nombre de particules potentielles N de cible par unité volume dans le matériel.

En outre, il dépendra de la nature de l'interaction. La section efficace est la grandeur commode pour discuter les interactions de particules dans la matière. Si une particule croise perpendiculairement la tranche mince de matière, la probabilité à agir l'un sur l'autre est cette équation qui est la définition de la coupe et on l'illustre dedans

$$dW = dxN\sigma \quad . \quad (I-1)$$

- dW : est la probabilité pour subir une interaction d'un certain type
- Dx : est l'épaisseur d'une section très mince du matériel
- N : est le nombre des centres diffuseurs par volume unitaire.

Le faisceau augmentera en raison des collisions de ces particules avec les noyaux cibles

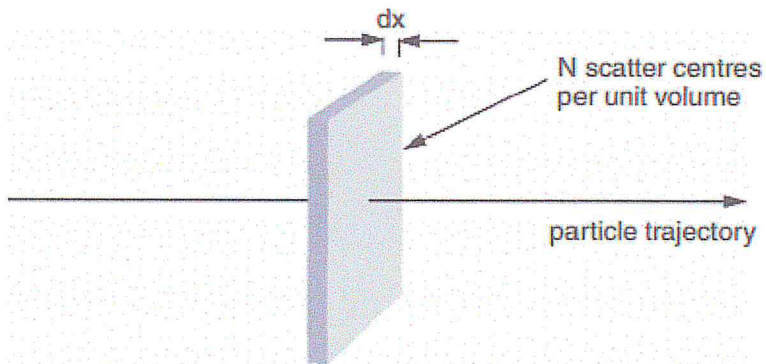


Fig - I-1- Illustration de l'interaction rayonnement - matière.

Où les électrons actuels dans le matériel. $P(x)$ comme probabilité qu'une particule agisse l'une sur l'autre après avoir voyagé une distance x par le milieu. Evidemment, nous avons $P(0)=0$. De la définition de la section efficace σ , nous savons que :

$$P(x + \Delta x) = P(x) + [1 - P(x)]N\sigma\Delta x \quad (I-2a)$$

Donc :

$$\frac{P(x+\Delta x)-P(x)}{\Delta x} = [1 - P(x)]N\sigma \quad (I-2b)$$

Dans cette expression Δx représente une certaine petite distance dans le direction x . prise de la limite $\Delta x \rightarrow 0$ nous obtenons cela $P(x)$ satisfait l'équation suivante :

$$\frac{dP(x)}{dx} = [1 - P(x)]N\sigma \quad (I-3)$$

Alors :

$$\frac{d[1-P(x)]}{dx} = -[1 - P(x)]N\sigma \quad (I-4)$$

La solution de cette équation, avec l'état de frontière limite : $[1 - P(0)] = 1$, est :

$$[1 - P(x)] = e^{-xN\sigma}. \quad (I-5)$$

La fonction de densité de probabilité pour l'interaction d'une particule la distance x dans le milieu est indiquée près

$$W(x) = [1 - P(x)]N\sigma = e^{-xN\sigma}N\sigma. \quad (I-6)$$

Par conséquent, le λ = chemin ou parcours libre moyen d'une particule avant la première collision est donné ci près :

$$\begin{aligned} \lambda &= \int_0^{\infty} W(x)xdx = \int_0^{\infty} e^{-xN\sigma}xN\sigma dx \\ &= \frac{1}{N\sigma} \int_0^{\infty} e^{-x}xdx = \frac{1}{N\sigma} \end{aligned} \quad (I-7)$$

Si le matériel contient deux types différents de disperser les centres, x et γ , ce qui précède la discussion généralise à

$$\lambda = \frac{1}{N_x\sigma_x + N_\gamma\sigma_\gamma} \quad (I-8)$$

Et

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \frac{1}{\lambda_x} + \frac{1}{\lambda_\gamma} \\ \lambda_x &= \frac{1}{N_x\sigma_x} ; \lambda_\gamma = \frac{1}{N_\gamma\sigma_\gamma} \end{aligned} \quad (I-9)$$

N_x et N_γ sont le nombre de centres diffuseurs de chaque type par volume unitaire.

Si nous considérons des collisions sur les noyaux des atomes, N représente le nombre d'atomes par volume unitaire. Le poids atomique relatif d'un élément est défini comme le poids moyen des atomes divisé par le (1/12) du poids de carbone. ' A_r ' gramme d'un certain entre de l'élément contient des atomes de N_A/A_r , is le nombre d'Avogadro. Un gramme du contient des atomes N_A/A_r , et un mètre cube contient $\rho N_A/A_r$ atomes. Nous avons ainsi :

$$N = \frac{\rho N_A}{A_r} \quad (I-10)$$

Une particule peut avoir différentes manières d'agir l'un sur l'autre. Par exemple un proton peut faire des diffusions élastique d'un noyau, ou il peut porter le noyau dans un état

excité. La section efficace correspondant à un type particulier d'interaction s'appelle : section efficace différentielle : $d\sigma/d\Omega$ partielle , tel que le cône de détection :

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi \quad (\text{I-10})$$

La section efficace totale σ est alors donnée par

$$\sigma_{tot} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (\text{I-11})$$

I-3- 3-2- Interactions des photons R X et GAMMA avec la matière .

Les rayons X et les rayons de gamma sont les deux photons de grande énergie. Dans la gamme 1 d'énergie –100 keV, ces photons s'appellent habituellement X-rays et au-dessus de 100 keV ils s'appellent habituellement les rayons gamma.

Si une particule chargée pénètre dans la matière, elle agit l'un sur l'autre avec tous les électrons et noyaux sur sa trajectoire. L'énergie échangée dans la plupart de ces interactions reste très petits, mais ensemble, ceux-ci provoquent de différents processus .

Les rayons gamma peuvent agir l'un sur l'autre avec la matière par différentes manières, trois mécanismes d'interaction qui sont importants pour des mesures nucléaires sont l'effet photoélectrique, la diffusion Compton Et la création –de paire de positron d'électron.

Dans le processus photoélectrique d'absorption, un photon subit une interaction avec un atome et le photon disparaît complètement. L'énergie du photon est employée pour augmenter l'énergie d'un des électrons dans l'atome.

Si l'énergie des rayons gamma est suffisamment grande, l'électron très probablement à intervenir dans l'effet photoélectrique est l'électron le plus étroitement lié ou de couche K-coquille. Le photoélectron apparaît alors avec de l'énergie donnée :

$$E_{cinétique} = \hbar\omega - E_{extraction} \quad (\text{I-12})$$

L'effet photoélectrique est le mode dominant de l'interaction des rayons gamma de l'énergie moins de 100 keV. La dépendance d'énergie de la coupe est très approximativement :

$$\sigma \approx \text{const} \frac{Z^n}{E_\gamma^{3.5}} \quad . \quad (\text{I-13})$$

Dans cette équation, Z représente la charge du noyau, E l'énergie des R X. Le coefficient 'n' change entre l'excédent 4 et 5 la gamme d'énergie d'intérêt.

La section efficace photoélectrique est une fonction en pente rapide décroissante d'énergie. Chaque fois l'énergie de photon croise le seuil correspondant à l'énergie de liaison d'une couche plus profonde d'électrons, la section efficace augmente soudainement.

La diffusion de Compton est la collision élastique entre un photon et un électron. :

Un photon est une particule avec de l'énergie $\hbar\omega$, nous savons que le photon a une impulsion élan $\hbar\omega/c$. La conservation d'énergie et de l'impulsion entre état final et initial du photon donne la relation suivante :

$$\hbar\omega' = \frac{\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (\text{I-14})$$

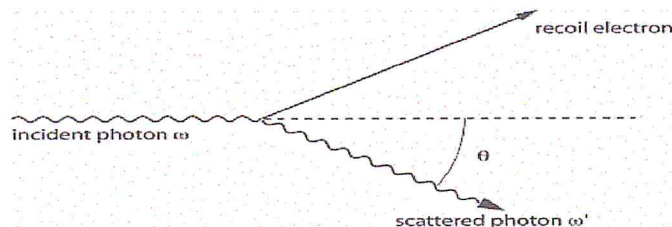


Fig - I-2- Diffusion Compton à un angle $\hat{\theta}$.

I-4-Approche quantique : Théorie - Perturbations stationnaires.

En mécanique quantique, la théorie de la perturbation est un ensemble de schémas d'approximations liée à une perturbation mathématique utilisée pour décrire un système quantique complexe de façon simplifiée. L'hamiltonien de perturbation est statique, fut présentée par Erwin Schrodinger de 1926, peu après qu'il eut énoncé ses théories en mécanique ondulatoire. On considère un opérateur hamiltonien non perturbé \hat{H}_0 auquel est ajoutée une petite perturbation parfois externe : \hat{V} [19]

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (\text{I-15})$$

λ est un paramètre arbitraire réel. Dans la théorie Moller -Plesset, la fonction d'onde d'ordre 0 est une fonction propre exacte de l'opérateur de Fock, qui sert alors d'opérateur non perturbé. La fonction d'onde perturbée et l'énergie perturbée sont exprimées en séries entières de λ :

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \psi^{(n)} \quad \text{et} \quad E = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E^{(n)} \quad (\text{I-16})$$

L'introduction de ces séries dans l'équation de Schrodinger dépendante du temps donne :

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) * (\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \psi^{(n)}) = (\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E^{(n)}) * (\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \psi^{(n)}) \quad (\text{I-17})$$

L'égalisation des facteurs des λ^k dans cette équation donne l'équation de la perturbation d'ordre k , où $k= 0, 1, 2, \dots, n$.

I-4-1-Niveaux non dégénérés :

A -Méthode de Rayleigh-Schrödinger . [19]

Les fonctions d'ondes propres E_n solutions de l'équation de Schrödinger :

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (\text{I-18})$$

$$\text{Avec} \quad E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (\text{I-19})$$

$$\text{Et :} \quad E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} * \frac{d^k E_n}{d\lambda^k} \quad (\text{I-20})$$

Les vecteurs propres des états propres solutions de l'équation de Schrödinger :

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \quad (\text{I-21})$$

$$|n^{(k)}\rangle = \frac{1}{k!} * \frac{d^k |n\rangle}{d\lambda^k} \quad (\text{I-22})$$

L'équation de Schrödinger d'ordre général (n) devient:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) * (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) * (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) \quad (\text{I-23})$$

B- Méthode de Brillouin-Wigner :[20]

Cette méthode est utile pour un cas particulier d'hamiltonien dont le spectre ne dépend pas explicitement du temps et caractérisé discret.

L'hamiltonien total s'écrit :

$$H = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) , \tag{I-24}$$

L'équation de Schrodinger du OHQ stable est : $H_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$ (I-25)

Avec : ε_n = énergie propre et $|n\rangle$ = ket propre.


L'équation de Schrodinger est alors : $H |N\rangle = E_n |N\rangle$ (I-26)

Avec : E_n = Energie propre - perturbée et $|N\rangle$ = ket propre - perturbé .

L'énergie propre et le ket propre, développement en série de Taylor :

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$|N(\lambda)\rangle = |n\rangle + \lambda |N^{(1)}\rangle + \lambda^2 |N^{(2)}\rangle + \dots$$


(I-27)

L'équation de Schrodinger prend une autre forme :

$$(E_n - H_n) |N\rangle = \lambda V |N\rangle \tag{I-28}$$

Les modes propres perturbés sont trouvés par la résolution analytique d'un problème aux valeurs propres linéaires sous forme matricielle.

I-4-2--Niveaux dégénérés :

L'équation de Schrodinger pour énergie et ket propres est toujours :

$$E_n(\lambda) = \varepsilon + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots. \tag{I-29}$$

$$|\psi(\lambda)\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}\rangle + \dots \tag{I-30}$$

A l'ordre (0) : λ^0 , on a : $\hat{H}_0 |\psi^{(0)}\rangle = \varepsilon |\psi^{(0)}\rangle$ (I-31)

$$\text{A l'ordre } (1):\lambda^1, \text{ on a : } \hat{H}_0 |\psi^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi^{(0)}\rangle = \varepsilon |\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle. \quad (\text{I- 32})$$

Si on projette l'équation en λ^0 sur les états $|n'\rangle \notin \mathbb{H}_E$, tel que \mathbb{H}_E est l'espace de

Hilbert, avec $n' \neq n$, on obtient :

$$(\varepsilon_{n'} - \varepsilon) \langle n' | \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (\text{I- 33})$$

Ce qui donne $\langle n' | \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (\text{I- 34})$

possède N composantes : $\langle n, i | \psi^{(0)} \rangle$, avec $i = 1, \dots, N$.

I-5-Etude Comparative et qualité du lait.

Le lait est un milieu réactionnel complexe dont le rôle premier est de satisfaire tous les besoins nutritionnels du nourrisson. Il contient principalement des glucides, de la matière grasse, des protéines et des sels minéraux. D'autres constituants se retrouvent dans le lait sous forme de traces tels que les vitamines, les enzymes et les gaz dissous. Le pH naturel du lait se situe entre 6,6 et 6,8 et il est grandement influencé par sa composition. Les protéines présentent un intérêt particulier car ce sont les responsables majeures des propriétés technologiques du lait. Les protéines représentent 95 % de la matière azotée du lait et peuvent être départagées en deux groupes : les caséines et les protéines du lactosérum. L'azote non-protéique est composé de substances diverses telles que l'urée, l'ammoniac, l'acide urique, des acides aminés libres, des peptides, etc. Quoique le lait contienne près de 4,6 % de lactose, il n'a pas de goût sucré, le pouvoir sucrant du lactose n'étant que de 22 par rapport au saccharose à qui une valeur de 100 est attribuée (Amiot *et al.*, 2002). Le lactose est utilisé comme substrat lors de la fermentation du lait par les bactéries lactiques, phénomène à la base de produits fermentés tels que le fromage et le yogourt. Les minéraux jouent un rôle important dans l'organisation structurale des micelles de caséine. Les principaux minéraux présents dans le lait et de nombreux autres sont présents à l'état de traces. Les minéraux sont répartis entre l'état soluble, sous la forme d'ions ou de sels, et l'état colloïdal, associés à la micelle de caséine. Le lait se présente sous la forme d'une émulsion de particules de gras dans un

environnement aqueux. Les principales protéines laitières sont les caséines qui se présentent sous la forme d'une dispersion de petites particules colloïdales (<300 nm) nommées micelles.

De plus, les minéraux sont en équilibre entre les deux états. Tout particulièrement, le phosphore et le calcium jouent un rôle prépondérant dans le maintien de l'intégrité de la micelle de caséine. En plus des protéines, glucides, lipides, et minéraux, le lait contient des vitamines et des enzymes. Les vitamines A, D, E et K sont liposolubles, ainsi se retrouvent-elles dans la matière grasse et peuvent être perdues lors de l'écémage. D'autres vitamines sont hydrosolubles et se retrouvent dans le sérum. C'est le cas de l'acide ascorbique (C) qui s'y retrouve en plus grande concentration à 2 mg/100 ml. La thiamine (B1), la riboflavine (B2), la pyroxydine (B6), la cyanocobalamine (B12), la niacine, l'acidepantothénique, l'acide folique et la biotine (H) (Amiot *et al.*, 2002).

I-6- les caractéristiques microbiologiques de lait :

Du fait de sa composition physico-chimique, le lait est un excellent substrat pour la croissance microbienne. De ce fait on trouve que le lait comporte une flore originelle et une flore de contamination.

I-6- 1-Flore originelle .

Le lait contient peu de Microorganismes lorsqu'il est prélevé dans de bonnes conditions, à partir d'un animal sain (moins de 10³ germes /ml). Il s'agit essentiellement des germes saprophytes de pis et des canaux galactophores : microcoques, streptocoques lactiques, lactobacilles. Des germes pathogènes et dangereux du point de vue sanitaire peuvent être présents lorsque le lait est issu d'un animal malade (Streptocoque pyogène, carynebactéries pyogènes, des staphylocoques) qui sont des agents des mammites et peut s'agir aussi de germes d'infection générale Salmonella, Brucella, et exceptionnellement listeria monocytogene, mycobactérie, Bacillus anthracis et quelque virus (Guiraud, 2003).

I-6- 2-Flor e de contamination:

Le lait peut se contaminer par des apports microbiens divers:

Fèces et téguments de l'animal : Coliformes, Entérocoques Clostridium, Salmonella. Sol: Streptomyces, Listeria, bactéries sporulés, spores fongiques.

L'air et l'eau : Flores diverses, bactéries sporulés. (Guiraud, 2003).

Tableau -I-1- Les principaux groupes bactériens du lait (Alais, 1984).

	Groupes	Caractères
-Bacteries «Gram +»	1-bactéries lactiques	Activité biologique : fermentation du lactose
	2-Microcoques	* Flore banale de contamination du lait *Activité enzymatique réduite
	3-Staphylocoques	* Anaérobies facultatifs, fermentent le lactose exemple : <i>Staphylococcus aureus</i> *Développement dans le lait à 15°C pendant plusieurs heures
	4-Bacillaceae.	*Mésophiles, inhibées à 45°C, * Absentes dans le lait crus et les produits laitiers qui n'ont pas été chauffés, *Responsables des altérations des laits insuffisamment stérilisés.
-Bacteries « Gram-»	1-Entérobactéries.	*Des coliformes, fermentent le lactose *Leur présence est lié à une contamination fécale *Moins abondantes dans le lait par rapport à d'autres Gram (-), *Ces espèces résistent aux antibiotiques, se développent à des températures très différentes.
	2-Achromobactériaceae	*Ces microorganismes forment l'essentiel de la flore psychrotrophe * Ne fermentent pas les sucres.
	3- Bactéries divers.	Les plus importantes Pseudomonas véhiculées par les eaux non potables et brucella pathogènes.

Chapitre II

Technique de Microanalyse par XRF.

II-1- Introduction.

XRF est méthode analytique pour déterminer la composition chimique de toutes sortes de forme de matériaux que les matériaux peuvent être dans plein, liquide, de poudre, filtré ou autre. XRF peut parfois être employé également pour déterminer les tshéines et la composition des couches et des enduits.

La méthode est rapide, précise et non destructive, et exige habituellement seulement un minium de préparation témoin. L'application sont très large et incluent les industries alimentaires en métal, de ciment, huilez, de polymère, de plastique et, avec le mien, la minéralogie et la géologie, et la technique environnementale d'analyse pour la recherche et la pharmacie.

II-2-Bases physiques théoriques –Méthodes d'analyses utilisées .

II-2-1-Propriétés des photons RX.

Le rayonnement RX ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique .Les RX et les rayons gamma sont de même nature, mais sont produits différemment : les rayons X sont produits par des transitions électroniques entre orbites atomiques alors que les rayons gamma sont produits lors de la désintégration radioactive des noyaux ou d'autres processus : réactions nucléaires , accélérateus , proccsus subatomiques.[18]

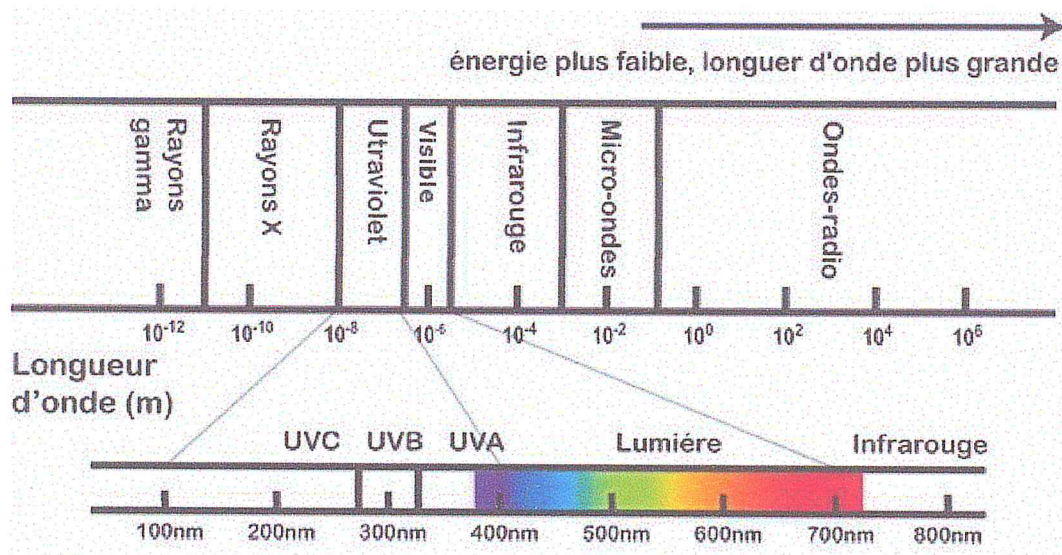


Fig - II-1- Spectre électromagnétique .

Röntgen tire quatre propriétés dans son article :

1. les rayons X sont absorbés par la matière ; leur absorption est en fonction de la masse atomique des atomes absorbants ;
2. les rayons X sont diffusés par la matière ; c'est le rayonnement de fluorescence ;
3. les rayons X impressionnent la plaque photographique ;
4. les rayons X déchargent les corps chargés électriquement.

On distingue les rayons X durs et rayons X mous selon leur énergie, pour les premiers supérieure à environ 5 à 10 keV ; longueur d'onde $\lambda < 0,2$ nm. A l'inverse des rayons X durs, les rayons X mous sont facilement absorbés par une épaisseur millimétrique de matière solide. En général , longueur d'onde des RX est donné :

$$0.1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA} .$$

II-2-2-La fluorescence RX.

Le bombardement d'un matériau par un rayonnement γ ou X issu d'une source radioactive ou un tube à rayons X conduit à l'émission de rayonnements X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'excitation est produite principalement par effet photoélectrique .Le spectre de rayonnement X diffère de celui obtenu par excitation particulière par la forme du bruit de fond.[3]

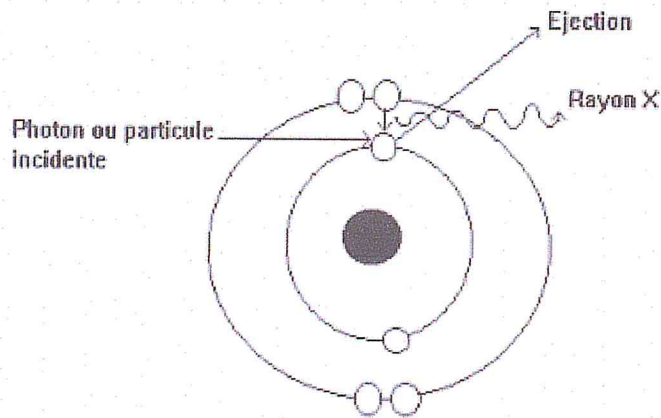


Fig - II-2- Effet photoélectrique.

a) Principe.

Selon le modèle de Bohr, les électrons constituant le cortège électronique des atomes sont situés sur des niveaux d'énergie bien définis, correspondant aux différentes couches (K, L, M, N,...) et sous-couches. L'interaction des rayonnements électromagnétiques ou corpusculaires avec la matière, engendre l'excitation atomique des couches profondes K, L, M. Sous l'influence d'un rayonnement d'énergie suffisante, un électron du cortège électronique d'un atome, situé sur un niveau d'énergie profond (K, L, M), peut être arraché de la couche à laquelle il appartient, la place libre est comblée par un électron situé sur une couche plus externe avec émission d'un rayonnement X caractéristique dont la fréquence ν est fonction de la différence d'énergie existant entre les deux niveaux concernés. Si la transition a lieu par exemple entre les couches K et L, l'énergie du R -X émis est donnée par l'équation suivante:[3]

$$E_X = E_K - E_L = h\nu \quad (\text{II- 1})$$

Avec h , constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

Les transitions obéissent aux règles de sélection :

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1 \quad (\text{II- 2})$$

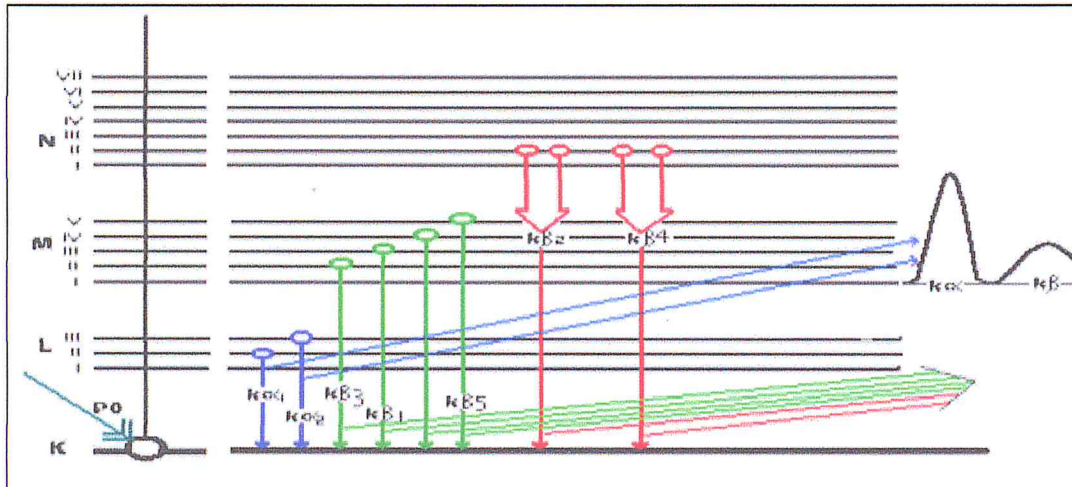


Fig- II- 3- Principales Transitions permises des électrons des couches internes.

b) Analyse qualitative.

L'analyse qualitative ne présente pas en général de difficultés. La mesure de l'énergie du rayonnement de fluorescence permet d'identifier les différents éléments constituant l'échantillon irradié. Ces énergies sont données par la loi de Mosley et tabulées par différents auteurs.

c) Analyse quantitative.

L'intensité de la raie caractéristique d'un élément *i* présent dans l'échantillon est proportionnelle à sa concentration. S'il n'y a aucune interaction du rayonnement avec la matrice (milieu entourant l'élément *i*), l'intensité mesurée sera directement proportionnelle à la concentration selon la relation suivante :[3]

$$I_i = K * C_i \text{ (II- 3)}$$

K : étant la sensibilité du dispositif XRF. En cette intensité est susceptible d'être modifiée par les effets de matrices (absorption de rayonnements X primaire et secondaire). Parmi les méthodes de corrections utilisées nous pouvons citer: les méthodes quantitatives simples, émission-transmission et paramètres fondamentaux.

II-3- Objectifs et principes .

L'analyse à multi composants par fluorescence RX ,implique la détection et la mesure de l'énergie de l'émission secondaire par les atomes des éléments dans le spécimen d'étude après absorption non destructive des RX . Ils sont excités par des photons RX

d'un tube cathodique de Coolidge ou des photons gamma d'une source radioactive standard d'isotope tels que $^{109}_{48}\text{Cd}$ (énergie d'émanation $E = 22,16 \text{ KeV}$, $T = 453 \text{ jours}$) ou $^{241}_{95}\text{Am}$ ($E=59,57 \text{ KeV}$, $T= 45\text{S}8 \text{ ans}$).

Un spectromètre semi-conducteur de silicium/lithium est utilisé, avec un secteur de section : $S = 30\text{mm}^2$ et d'épaisseur : $X = 3 \text{ mm}$.

Le rayonnement caractéristique RX est enregistré en utilisant un détecteur semi-conducteur de Si(Li) dont la largeur de bande d'énergie à mi-hauteur du pic de résonance avec une résolution (FWHM) maximum 14eV est de $\Delta E = 6.4 \text{ Kev}$ pour le Fer .

II-4-Description du matériel et modes d'emplois.

II-4-1-Tube de Coolidge à RX .

Le tube cathodique de Crookes qui fut amélioré par William Coolidge en 1913 , en imposant un vide poussé , à 10^{-4} Pa , recouvert d'une enceinte plombée. Dans le tube de Coolidge, les électrons sont émis par un filament - cathode de tungstène chauffé par un courant électrique :effet thermoïonique .La haute tension électrique est établie entre la cathode et l'anode, ce qui accélère les électrons émis pour bombarder l'anode. Dans les tubes dits « à fenêtre latérale », les électrons sont concentrés ou focalisés par une pièce métallique appelée cupule concave de Wehnelt , placée juste après le filament. Ce tube ne permet de créer des rayons X que par intermittence. Il est encore utilisé dans certains types de cyclotrons.[26]

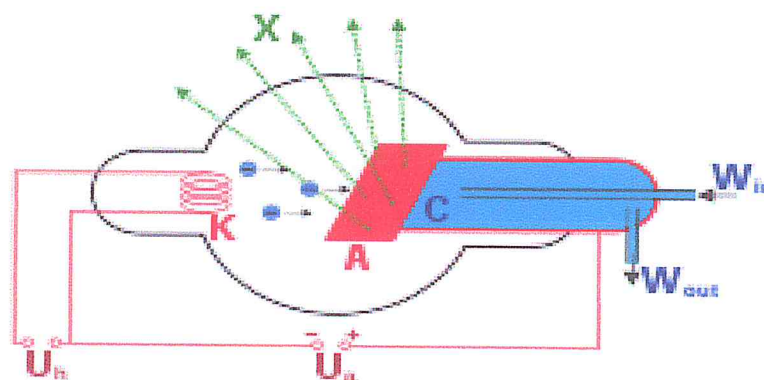


Fig- II- 4- Schéma d'un tube de Coolidge à fenêtre latérale

- K : filament
- A : anode
- W_{in} et W_{out} : entrée et sortie de l'eau de refroidissement



Fig- II- 5- Photos deux tubes radiogènes.

Les tubes à rayons X sont des dispositifs permettant de produire des RX en général pour trois types d'applications :[26]

- radiographie et tomographie (imagerie médicale, science des matériaux) ;
- radiocristallographie (diffraction de rayons X : Diffractomètre) ;
- analyse chimique élémentaire par spectrométrie de fluorescence X.

Il existe plusieurs types de tubes. L'anode peut être fixe ou tournante. On distingue deux géométries de tube :

- les tubes à fenêtre latérale : le filament est un solénoïde d'axe rectiligne et est placé face à la cible, qui est biseautée ; la trajectoire des électrons est une droite
- les tubes à fenêtre frontale : le filament est un solénoïde à axe circulaire et entoure l'anode ; la trajectoire des électrons est courbe.

Les tubes à anode tournante sont une amélioration des tubes de Coolidge permettant d'avoir des intensités de rayons X importantes. Une des limitations de la production de rayons X est en effet la chaleur produite par le phénomène. On prend donc une grande anode de forme cylindrique et on la fait tourner. Ainsi, chaque partie de

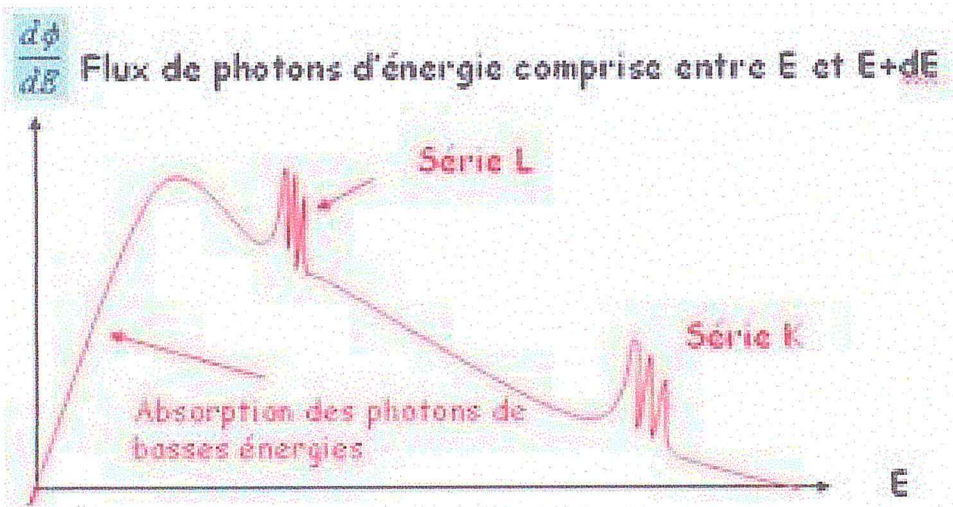


Fig- II- 7- Spectre d'émission du flux de photons RX à variation d'énergie dE.

II-4-2-L'équipement général de la technique XRF.

II-4-2-1-Balance analytique pour mesure de masses jusqu'à : $m = 220g \pm 10^{-4} g$.

II-4-2-2-Appareil de XRF : Epsilon 3 , qui comprend :

1. Témoin des rayons X
2. Poignée d'ouverture du capot
3. Passeur d'échantillons
4. Panneau de commande
5. Position de mesure
6. Porte-échantillon .

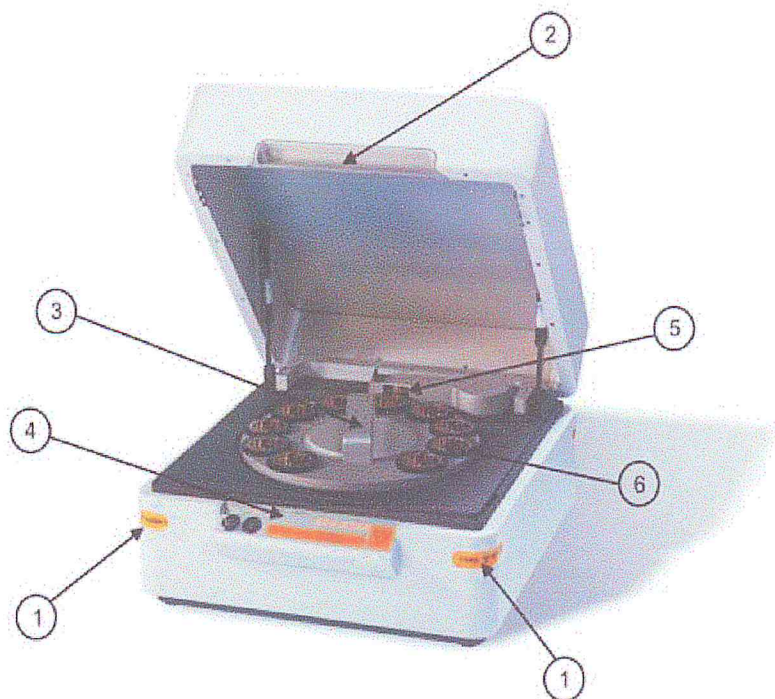


Fig- II-8-Appareil de fluorescence à RX : Epsilon 3 – Vue avant .

l'anode n'est irradiée que durant un court instant, ce qui facilite la dissipation de la chaleur. On peut ainsi atteindre des puissances de l'ordre de 100 kW.

L'intensité des RX est directement proportionnelle à l'intensité du courant électrique qui parcourt le filament. Le rôle de la haute tension est plus complexe. Les électrons de charge e sont accélérés avec la haute tension V , leur énergie cinétique E_0 est donc :

$$E_0 = V \cdot e \quad (\text{II- 4})$$

L'émission de rayons X est aléatoire. Il y a donc une fluctuation du signal de courte période qui génère un bruit de fond. La loi d'émission, et donc le taux de comptage : nombre de photons X détectés par seconde, suit une loi de Poisson ; ainsi, l'écart type est la racine carrée de l'intensité moyenne ce qui est donc favorable à la précision de mesure

$$\sigma_I = \sqrt{\bar{I}} \quad (\text{II- 5})$$

Plus l'intensité est importante, plus l'écart type, et donc les fluctuations, sont importantes, mais le rapport signal sur bruit augmente :

$$\frac{\bar{I}}{\sigma_I} = \sqrt{\bar{I}} \quad (\text{II- 6})$$

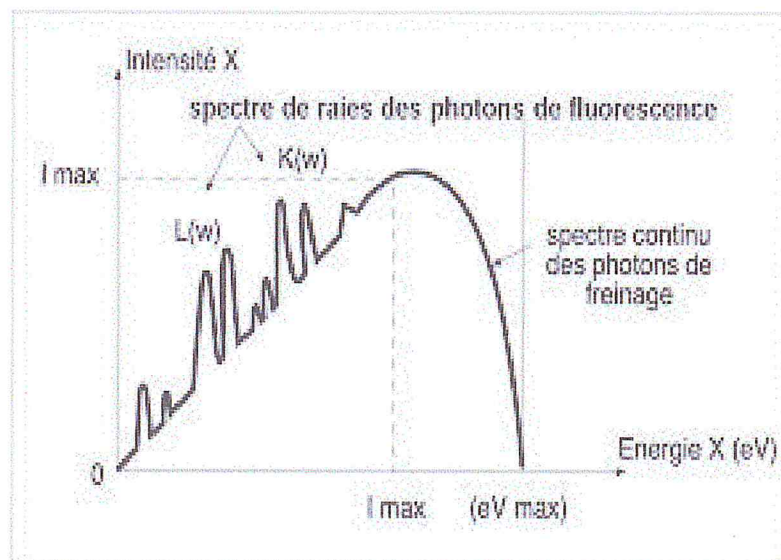


Fig- II- 6- Spectre d'émission des RX par le tube de Coolidge. Relation entre intensité I et énergie E du faisceau RX : $I = f'(E)$.

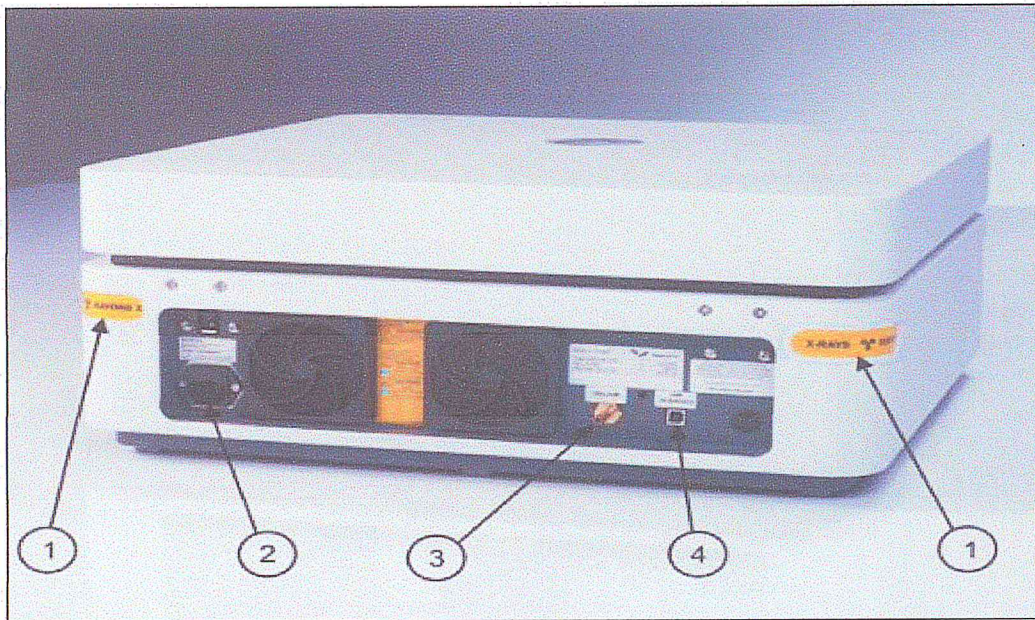


Fig- II- 9- Composants de l'Epsilon 3 –Vue arrière.

1. Témoin des rayons X
2. Raccordement de l'alimentation électrique principale
3. Raccordement d'alimentation en gaz
4. Connecteur USB

II-4-2-3-Panneau de commande .

Les boutons et voyants de contrôle de l'instrument Epsilon 3 sont tous rassemblés sur le panneau de commande. Celui-ci contient les interrupteurs de mise sous tension de l'instrument, d'activation de la haute tension (HT) pour le tube à rayons X et de commande du couvercle du passeur d'échantillon.

1. Voyant HT ENABLED (HT ACTIVÉE)
2. Voyant POWER (ALIMENTATION)
3. Voyant LID LOCKED (CAPOT VERROUILLÉ)
4. Voyant MEASURING (MESURE)
5. Voyant kV
6. Voyant mA
7. Avertissement relatif aux rayons X
8. Bouton marche/arrêt.
9. Clé de sécurité haute tension.
10. Voyant POWER (ALIMENTATION) Voyant LID

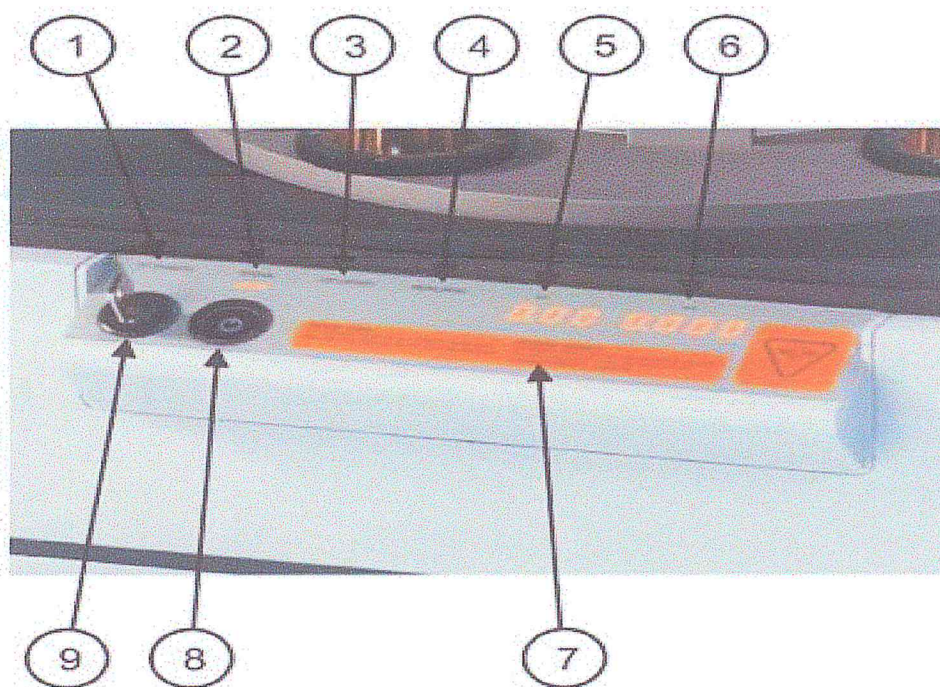


Fig- II- 10- Composants de l'Epsilon 3 – fonctionnalités des boutons.

1. Alimentation électrique principale, comprenant une borne de mise à la terre (le type de prise varie en fonction du pays)
2. Ensemble d'alimentation européen à 6 prises
3. Réseau de l'entreprise
4. Câble Ethernet (TCP/IP)
5. Câble USB
6. Câble USB type A (PC) à type B (Epsilon 3) avec perle de ferrite
7. Tuyau d'hélium flexible de 8 m et régulateur de pression
8. Boîtier de connexions
9. Adaptateur du boîtier de connexions
10. Accès direct à Internet.noir = alimentation électrique principale

bleu = câble US

gris = câble Ethernet

marron = tuyau d'hélium.

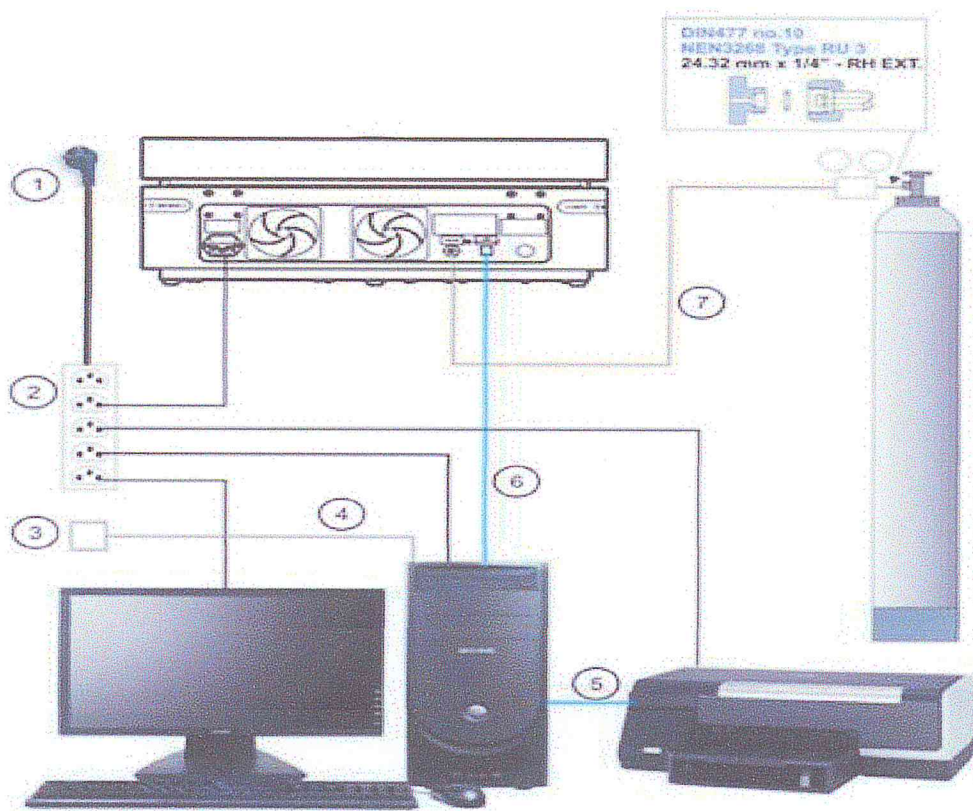


Fig- II- 11- Raccordements d'alimentation de l'Epsilon 3 avec un boîtier de connexions.

II-5- Méthodes de mesures .

II-5-1-Méthode des standards externes .

II-5-1-1-Principe.

Le standard (même nature et de concentration connues) et l'échantillon sont irradiés et analysés dans les mêmes conditions expérimentaux permet de déterminer les concentration des éléments dans l'échantillon.[8]

II-5-1-2-Préparation d'échantillons .

- 1- Nettoyage de la poutre échantillon : Décapage initialement les compositions des la poutre échantillons dans l'eau distiler sur l' appareil BRANSONIC 220(bac ultrason) pour dix mainte (10min).
- 2- Un couler les deux tranche cylindrique d'un poutre échantillon donc un utilisé la méllare (fillme) don en bas de poutre échantillon. Numéroter cette poutre échantillon et l'échantillon (01,02,...08 plus A11 comment la standard externe pour cette analyse.
- 3- Mesure la masse du lait pour chaque tub nu fait quatre mesure déférent (0.1g, 0.2g, 0.5g et 01g), pour Balance analytique $220g \pm 10^{-4}$.
- 4- Un commission les masse mesure dans les poutre échantillons .

II-5-1-3-Analyse des échantillons .

on place cet échantillon dans le Passeur de l'appareil de XRF (Epsilon 3) puis on ferme le couvercle et on commence les analyses.



Fig- II- 12- Phases de préparations des échantillons .

1. Tube à rayons X.
2. Passeur de filtres de tube (7).
3. Détecteur.
4. Échantillons
5. Position de mesure.
6. Passeur d'échantillons.



Fig- II- 13- Phase de dépôt des échantillons et fermeture.

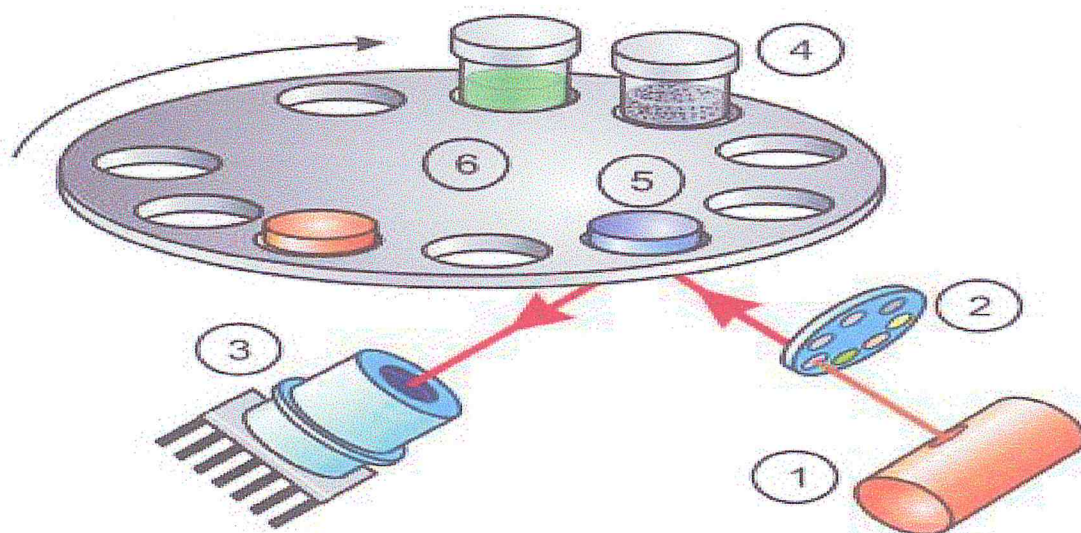


Fig- II- 14- Chemin optique du faisceau RX .

II-5-2-Spectres d'absorptions des composants du materiau-cible.

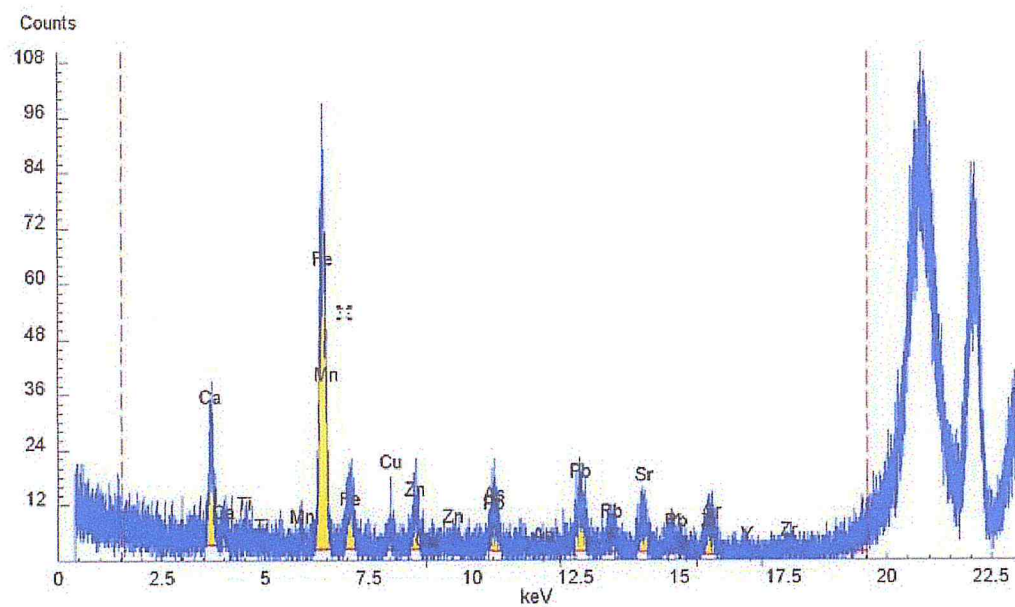


Fig- II- 15-Spectre d'absorption des éléments chimiques d'un materiau-cible composé.

Chapitre III

Résultats et discussion

(Analyse Physico-Chimique du lait en poudre par XRF.)

III-1- Introduction.

Les technique analyse XRF est un méthode simple et non destructive .Dans son principe de base , on exploite l'effet photoélectrique , suite à l'excitation après absorption des atomes de poudre de lait , par les RX à faible énergie d'incidence . Cete méthode permet de faire les analyses qualitatives, quantitatives du produit sans provoquation de contamination radioactive

III-2-Définition de l'objet d'étude : le lait en poudre.

III-2-1-Définition du produit lait .

La définition adoptée par le 1^{er} congrès international pour la répression des fraudes alimentaires tenu à Genève en 1908, pour le lait propre à la consommation homme: «C'est le produit intégral de la traite totale interrompue d'une femelle laitière bien portante, bien nourrie et non surmenée. Il doit être recueilli proprement et ne pas contenir de colostrum.»Les laits des différentes espèces de mammifères sont constitués des mêmes types de composants; mais leur composition varie d'une espèce à l'autre. On y trouve des globules de matières grasses en suspension dans une solution contenant le sucre du lait (lactose), des protéines (surtout la caséine) et des sels de calciums, de phosphore, de chlore, de sodium de potassium et de soufre, donc le lait est un produit équilibré d'un point de vue nutritionnel, adapté aux besoins de chaque espèce humaine .

III-2-2-Aspect et composition du lait liquide.

Il apparaît comme un liquide opaque blanc mat, plus ou moins jaunâtre selon la teneur en â-carotène de la matière grasse, deux fois plus visqueux que l'eau, de saveur légèrement sucrée. Il a une odeur peu marquée mais reconnaissable. Schématiquement, on peut considérer

le lait comme une émulsion de matière grasse dans une solution aqueuse comprenant de nombreux éléments dont les uns sont à l'état dissous et les autres sont la forme colloïdale. L'eau est l'élément le plus important. Il représente environ les 9/10 du lait. Les autres éléments constituent la matière sèche totale qui s'élève habituellement à 125-130g par litre de lait. La matière sèche dégraissée exprime la teneur du lait en éléments secs presque toujours voisine de 90g/litre. Certains composants sont présents en quantités sensibles donc plus ou moins dosables (la matière grasse, le lactose, les matières azotées, les matières salines). D'autres, au contraire, ne figurent qu'à l'état de traces et sont plus difficilement appréciables (les enzymes, les pigments et les vitamines).

Tableau III-1- Les différents composants physico-chimiques du lait de vache.

Constituants	Concentration (g/l)
Eau	905
Glucides : lactose	49
Lipides	35
Matière grasse proprement dite	34
Lécithine (phospholipide)	0,5
Partie insaponifiable (stérols, carotène, tocophérols)	0,5
Protides	34
Caséines	27
Protéines solubles (Globulines, Albumines)	5,5
Substances azotées non protéiques	1,5
Sels	9
De l'acide citrique	2
De l'acide phosphorique	2,6
De l'acide chlorhydrique (Na Cl)	1,7
Vitamines, enzymes, gaz dissous	Traces

Extrait sec total	127
Extrait sec non dégraissé	92

On cite comme référence les propriétés physico-chimiques du lait de vache

Tableau III-2- Les Propriétés physico-chimiques du lait de vache.

Densité du lait à 20°C	1,028-1,034
Densité de lait écrémé	1,035-1,036
Densité de la matière grasse	0,92-0,94
Point de congélation	0,530-0,555
PH à 20°C	6,6-6,8
Acidité titrable	14-17 °D
Activité de l'eau à 20°C	0,9

III-2-3-Propriétés physico-chimiques du lait entier en poudre .

Les importants paramètres de qualité pour le lait en poudre sont constitués par la qualité microbiologique, les propriétés organoleptiques ainsi que les propriétés physico-chimiques suivantes:

- Teneur en eau
- Teneur en matière grasse
- Graisse libre
- Teneur en protéines
- Teneur en substances minérales
- Acide titrable
- Solubilité, reconstitution

- Aptitude à l'écoulement
- Densité apparente
- Charge thermique du lait écrémé en poudre (part de protéines sériques dénaturées)
- Particules brûlées
- Répartition de la grandeur des particules
- Oxygène résiduel dans l'emballage

Le séchage a un impact primordial sur les propriétés du produit. C'est la raison pour laquelle il faut différencier entre la poudre issue du séchage par atomisation et celle issue du séchage sur cylindre. Le lait en poudre doit s'écouler comme le sable et ne pas former de grumeaux. Le pouvoir anti-agglomérant est diminué par un lactose pas complètement cristallisé et qui absorbe de l'eau. De même, la dimension et la forme des particules, la densité apparente et la charge électrique ont une influence sur l'écoulement. Dans la poudre de lait entier ou dans la poudre issue de lait partiellement écrémé, la matière grasse du lait peut être oxydée. La présence de concentrations élevées d'oxygène dans l'emballage ainsi que la lumière et les ions métalliques tels que le cuivre et le fer et dans une moindre mesure d'autres métaux favorisent cette oxydation. Le tableau 3 présente les exigences relatives aux taux en cuivre et en fer.

L'élimination d'oxygène par le biais d'emballage sous vide ou d'emballages sous gaz protecteurs est important lors de l'emballage de poudres de lait grasses afin d'éviter l'oxydation. Les valeurs de tolérance en la matière figurent dans le tableau 3. Une bonne gestion du préchauffage durant la fabrication de la poudre permet de réduire les oxydations dans le produit fini. Des particules brûlées se forment en raison d'une forte réaction de Maillard (réaction de sucres avec des acides aminés – les constituants des protéines) durant le processus de séchage si des particules demeurent trop longtemps dans le processus

Tableau III-3- Les Propriétés physico-chimiques du lait en poudre.

Tableau 3: Aperçu des propriétés physico-chimiques du lait en poudre

	Poudre issue d'un séchage par atomisation	Poudre issue d'un séchage sur cylindres
Structure des particules	Particules sphériques, inclusions d'air	Compacte, forme irrégulière, pas d'inclusions d'air
Surface des particules	Lisse, en partie pliée	
Dimension des particules	10 – 250 µm	
Densité apparente [g/cm ³]	0.50 – 0.70	0.3 – 0.5
Solubilité, dénaturation	Dénaturation des protéines peu élevée → bonne solubilité	Taux de dénaturation élevé des protéines → mauvaise solubilité
Exigences relatives à la teneur en métaux lourds	Cuivre < 1.5 mg/kg fer < 10.0 mg/kg	idem
Teneur en oxygène résiduel dans les poudres contenant des matières grasses	≤ 0.01 ml O ₂ /g	
Brunissement dû à la réaction de Maillard	Peu marqué	Plus marqué



Fig- III- 1-Microstructure du lait en poudre (image en microscopie électronique), à droite séché sur cylindres et à gauche séché par atomisation; grandeur des particules: poudre issue du séchage sur cylindres, particule principale env. 250–500 µm de diamètre, poudre issue du séchage par atomisation, particule principale 25–50 µm de diamètre. (Source: Livstek)..

III-2-4-Technologie de Fabrication du lait en poudre .

Les étapes de base de la fabrication de lait en poudre sont constituées de l'évaporation et du séchage. On sélectionne du lait de qualité élevée. Etant donné que, lors de la production de poudre, la concentration des substances augmente, le lait doit présenter une stabilité élevée.

Faute de quoi, les protéines peuvent se déstabiliser et être précipitées. Un taux d'acidité de < 7.5° SH est nécessaire. Il ne doit pas y avoir de contamination avec des ions métalliques, de cuivre en particulier. Les exigences relatives au nombre de germes doivent être prises en considération. Le lait est libéré des éventuelles souillures par l'épurateur centrifuge, est refroidi et finalement stocké au frais. Selon le genre de poudre, une partie ou l'ensemble de la matière grasse du lait est centrifugée sous forme de crème. Il s'en suit un traitement thermique qui poursuit plusieurs objectifs:

- Inactiver tous les germes pathogènes et réduire le nombre de germes global
- Inactiver les enzymes, les lipases en particulier
- Activer les groupes thiols dans la β -lactoglobuline afin d'élever la stabilité de l'oxydation de la poudre durant le stockage. Il faut privilégier les processus à haute température et de courte durée car cela permet d'obtenir les effets recherchés d'une manière à augmenter les substances anti-oxydantes. De même, la solubilité de la poudre est meilleure lors de l'utilisation d'un processus à haute température et de courte durée. Souvent, on chauffe à 88-95°C pendant 15-30 secondes, parfois à des températures pouvant atteindre 130°C.

Ensuite, le lait passe dans l'installation d'évaporation. Sous vide, l'eau est évaporée avec ménagement à une température de 45-75°C jusqu'à ce qu'une concentration de 33-35% respectivement 40-50% de la matière sèche du lait soit atteinte. Le premier domaine s'applique au séchage sur cylindres et le deuxième au séchage par atomisation. L'énergie est utilisée avec efficacité dans les installations d'évaporation car elle est utilisée plusieurs fois. Grâce à la technique des couches minces, le lait et le concentré de lait qui en résulte ne séjournent à haute température que pendant un court laps de temps dans l'installation. La figure 2 montre une installation d'évaporation et la figure 4 son mode de fonctionnement.

III-2-5-Emballage et stockage du lait en poudre.

Afin de conserver la qualité du lait en poudre, un emballage approprié est important. L'emballage doit protéger le lait en poudre contre l'humidité, la lumière et les souillures. A cet effet, il faut naturellement remplir les exigences en matière de logistique. On utilise souvent du papier avec une couche de papier bitumé, des cartons à plusieurs couches ou des boîtes avec un intérieur en polyéthylène, des tonneaux en métal avec un intérieur en

polyéthylène ou des boîtes avec des couvercles de feuille mince d'aluminium. Il est possible de prolonger la durée de conservation en retirant l'oxygène à l'aide d'une atmosphère protectrice de gaz ou d'emballage sous-vide. Le lait en poudre est stocké à température ambiante. Le lait entier en poudre peut être conservé moins longtemps que le lait écrémé en poudre en raison de la possible oxydation de la matière grasse.

III-2-6-Instantanéisation

Lors de la dissolution de la poudre de lait dans l'eau en vue de la la reconstitution, les particules de poudre subissent divers processus:

1. Absorption d'eau à la surface (mouillabilité)
2. Pénétration d'un film d'eau vers la surface des particules
3. Enfouissement dans l'eau
4. Dispersion des particules sans formation de grumeaux
5. Dissolution des particules

L'instantanéisation de la poudre de lait a pour but d'améliorer la vitesse et l'intégralité de la reconstitution du lait. Grâce aux méthodes suivantes, il est possible d'améliorer quelques uns des processus mentionnés.

III-2-6-1-Agglomération .

L'agglomération provoque la formation de cavités entre les particules de poudre. Ainsi, de l'eau peut facilement et rapidement pénétrer dans ces cavités lors de la reconstitution. Cela empêche la formation d'une couche visqueuse autour des particules groupées de poudre comme cela se passe avec les poudres non instantanées. Une telle couche visqueuse empêche la poursuite de la pénétration d'eau et ralentit ainsi la reconstitution.

Le processus de l'agglomération comprend le mouillage de la surface de la particule avec de la va-peur, de l'eau ou un mélange des deux, l'agglomération proprement dite, le séchage subséquent, le refroidissement et le criblage permettent d'éliminer les particules trop fines et trop grossières. En principe, une agglomération peut s'effectuer de deux manières:

- L'agglomération primaire se déroule directement pendant le séchage par atomisation sous la forme d'un renvoi de poudre fine dans le nuage du concentré de lait.
- L'agglomération secondaire s'effectue par le biais d'une réhumidification de la poudre déjà sèche.

III-2-6-2-Lécithinisation

Une telle agglomération ne suffit pas pour les poudres qui contiennent des matières grasses. La matière grasse libre sur la surface de la poudre entrave le mouillage. C'est la raison pour laquelle on pulvérise en outre une solution de lécithine sur de telles poudres pour l'agglomération.

III-3-Description du matériel et modes d'emplois

III-3-1-Caractéristiques

- Type: à fluorescence X
- Domaine: pour poudre de lait
- Autres caractéristiques: pré-calibré

III-3-2-Description .

Epsilon 3 est un analyseur XRF à dispersion d'énergie entièrement autonome. Il est composé d'un spectromètre, d'un ordinateur intégré à écran tactile et offre des solutions d'applications dédiées. Le système est pré-calibré et est une solution avec des performances garantis. Epsilon 3 acquiert des données précises et justes, rapidement et de façon rentable avec un minimum d'intervention de l'opérateur et de préparation des échantillons.

Le coût total de fonctionnement est donc relativement faible, par échantillon, c'est beaucoup moins que des analyses chimique humide qui sont coûteuses et nécessitent aussi un opérateur qualifié dédié .

Epsilon 3 est conçu pour des marchés spécifiques nécessitant des solutions d'analyse rentable (ayant un bon rapport qualité-prix) pour un nombre souvent limité d'éléments chimique : Z_i

Les solutions dédiées sont disponibles pour répondre aux besoins analytiques spécifiques:

- souffre dans les carburants en conformité avec les normes ASTM D4294 et ISO 20847

- les additifs dans les lubrifiants en conformité avec la norme ASTM D6481
- les poudres de lait
- la recherche et l'enseignement
- les mines.

III-4-Résultats expérimentaux d'analyse du lait en poudre.

III-4-1-Calibration de l'appareil XRF .

Pour chaque standard on mesure quatre masse $m_1 = 1g$; $m_2 = 0.5g$; $m_3 = 0.2g$; $m_4 = 0.1g$; en utilisant la valeur spécifique, on trace le graphe de l'intensité pour chaque masse sur la surface du port échantillon (g/cm^2) et S (cps/g), $S = \frac{I}{m}$.

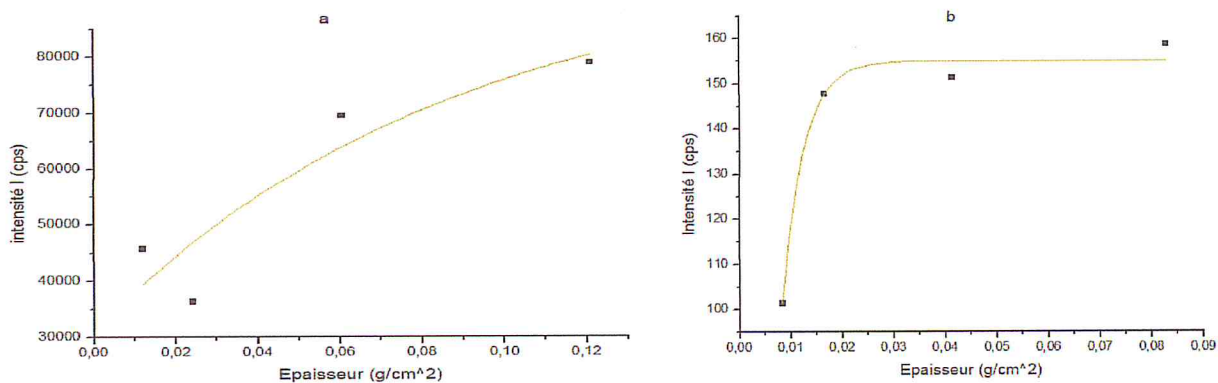
Tableau -III- 4- Liste des noms des standards –références .

Standard N ^{cr}	Les noms	La structure
01	IAEA – 336 lichene	MgCl ₂
02	Quartz	SiO ₂
03	Chlorure de Baryom	BaCl ₂
04	Sodium hydrogéné carbonate	NaHCO ₃
05	Chlorure de Sodium	Na Cl
06	Nitrate d'Argent	AgNO ₃
07	Sodium phosphate di basic heptahydrate	Na HP O ₄ .7H ₂ O
08	Sulfate de Zinc pure	Zn So ₄ . 7H ₂ O
09	Chlorure de fer hexa hydride	Fe Cl ₃ – 6H ₂ O
10	Nickel	Ni
A- 11	AIEA	

Observation : A- 11 est un échantillon du lait poudre, utilisé comme référence .

III-4-2-fit : Graphes par logiciel ORIGIN 8.0.

II-4-2-1-Les graphes de Intensité I(cps) en fonction de la masse échantillon : I= f(m).



F.ig- III- 2- : I= f(m) du chlore (Cl) et Magnésium(Mg) pour masses différentes par rapport à 0.1 et 01g de deux standards différents.

** Fig- III- 2- a- I= f(m) du Chlore (Cl) pour masses différentes par rapport à 0.1 et 01g du standard 01

La courbe de calibration est alors :

$$f(x) = 96597.94 - 65783.91 e^{(-x/0.08649)} \quad (\text{III- 1})$$

Avec : $R^2 = 0.84509.$ (III- 2)

** Fig- III- 2.-b- I= f(m) du Magnésium(Mg) pour masses différentes par rapport à 0.1 et 01g du standard 02

La courbe de calibration est alors :

$$f(x) = 154.98 - 395.99 e^{(-x/0.00415)} \quad (\text{III- 3})$$

Avec : $R^2 = 0.98696 .$ (III- 4)

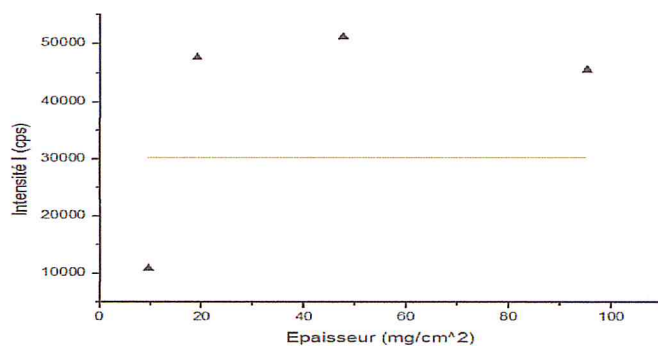


Fig- III- 3 - $I = f(m)$ du silicium (Si) pour masses différentes par rapport à 0.1 et 01g de standard 02.

La courbe de calibration est alors :

$$f(x) = 43091.51 - 12858.82 e^{(x/9.3110^{45})} \quad (\text{III-5})$$

Avec :

$$R^2 = -0.28014. \quad (\text{III-6}).$$

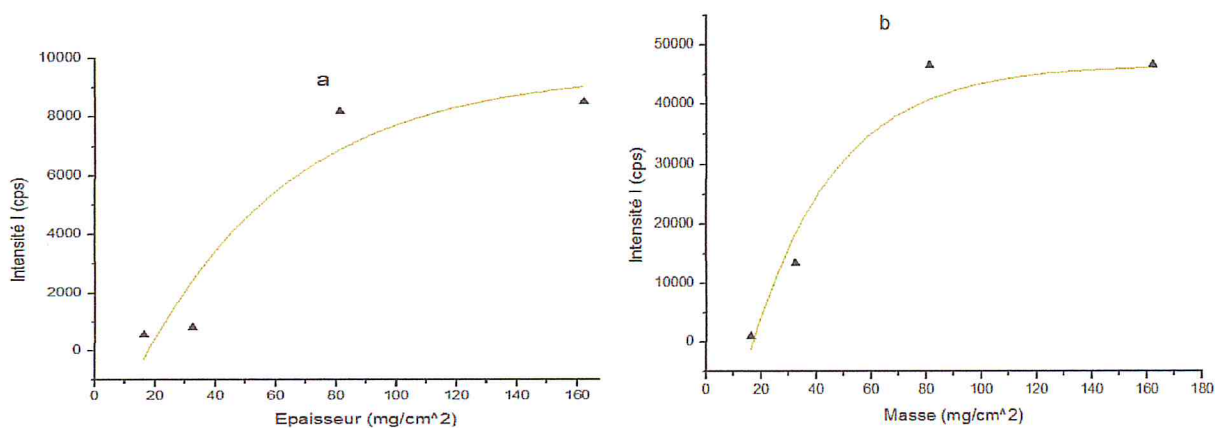


Fig- III- 4- $I = f(m)$ du Barium(Ba) et Chlore (Cl) pour masses différentes par rapport à 0.1 et 01g de deux standards différents.

** Fig- III- 4- a- $I = f(m)$ du Barium(Ba).

La courbe de calibration est alors :

$$f(x) = 9556.29 - 13649.65 e^{(-x/49.73536)} \quad (\text{III-7})$$

Avec :

$$R^2 = 0.90961. \quad (\text{III-8})$$

** Fig- III- 4- b- I= f(m) du Chlore (Cl) .

La courbe de calibration est alors :

$$f(x) = 46655.63 - 80949.30 e^{(-x/30.82983)} \quad (\text{III-9})$$

Avec : $R^2 = 0.96217$ (III-10)

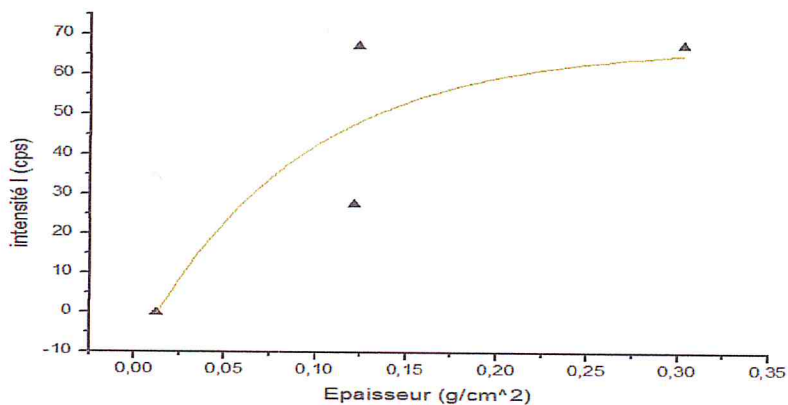


Fig- III- 5- I= f(m) du de Sodium (Na) dans la molécule Sodium hydrogéno carbonate pour quatre masses différentes sur la surface .

La courbe de calibration est alors :

$$f(x) = 36.42 - 176.34 e^{(-x/3.14943)} \quad (\text{III-11})$$

Avec : $R^2 = 0.9915$. (III-12)

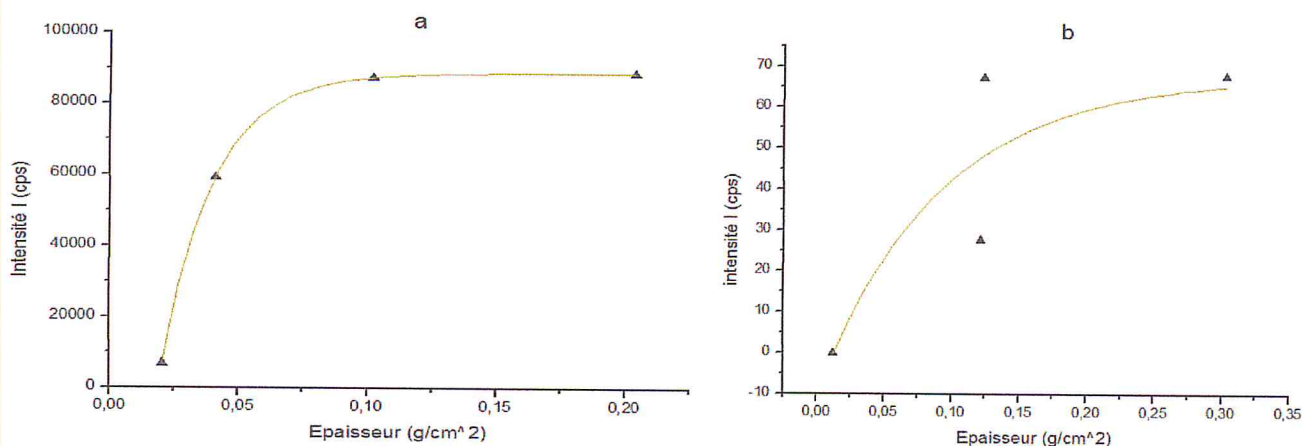


Fig- III- 6- I= f(m) du Chlore (Cl) et du Sodium (Na) pour quatre masses différentes sur la surface .

** Fig- III- 6-a - I= f(m) du Chlore (Cl) pour quatre masses differentes sur la surface .

La courbe de calibration est alors :

$$f(x) = -7.49 + 7.68 \cdot 10^6 e^{(-x/19.24447)} . \quad (\text{III-13})$$

Avec : $R^2 = 0.10595 . \quad (\text{III-14})$

** Fig- III- 6-b - I= f(m) du Sodium (Na) pour quatre masses differentes sur la surface .

La courbe de calibration est alors :

$$f(x) = 67.73 - 78.17 e^{(-x/0.08915)} . \quad (\text{III-15})$$

Avec : $R^2 = 0.76329 . \quad (\text{III-16})$

Observations : pour les graphes d'intensité du standard de 01→10 , on observe l'augmentation d'intensité I sous la forme d'une fonction d'exponentielle, en début pour la mesure de masse sur la surface anferieure , puis cette mesure est stable et constante, voir les graphe S = f(m/s).

III-4-3-Sensibilité.

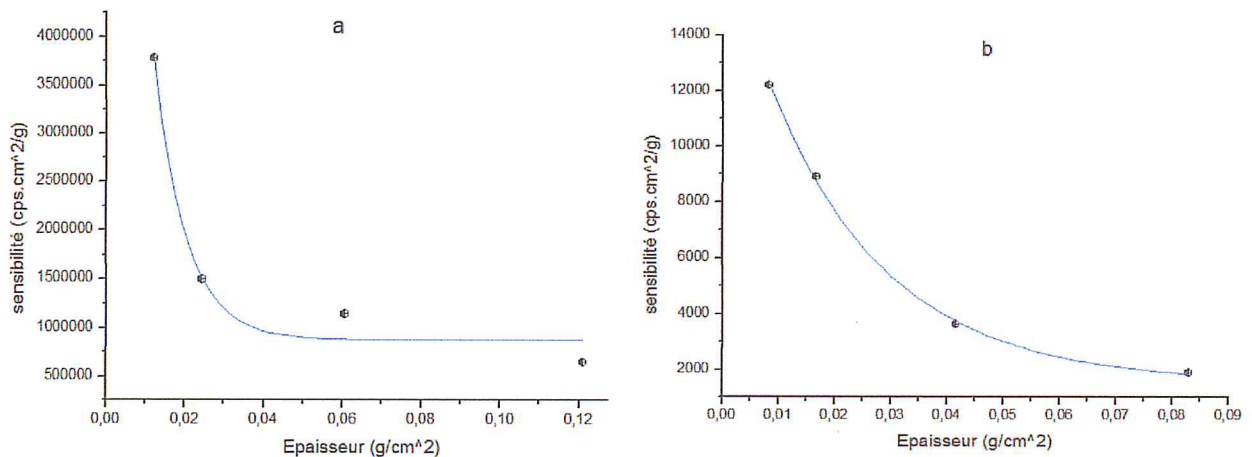


Fig-III- 7 - Sensibilité du (Cl) et du (Mg) en fonction d'épaisseur dans la molécule MgCl₂

** Fig-III- 7-a - Sensibilité du(Cl) en fonction d'épaisseur don molécule MgCl₂

La courbe de sensibilité est alors :

$$f(x) = 876984.19 + 1.30 \cdot 10^7 e^{(-x/0.00807)} . \quad (\text{III-17})$$

$$R^2 = 0.96975 . \quad (\text{III-18})$$

** Fig- III- 7-b - Sensibilité du (Mg) en en fonction d'épaisseur don molécule MgCl₂

La courbe de calibration est alors :

$$f(x) = 1560.19 + 15984.83 e^{(-x/0.02091)} . \quad (\text{III-19})$$

$$R^2 = 0.99942 . \quad (III-20)$$

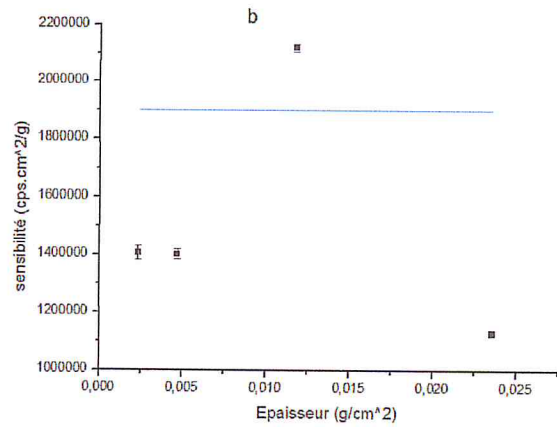
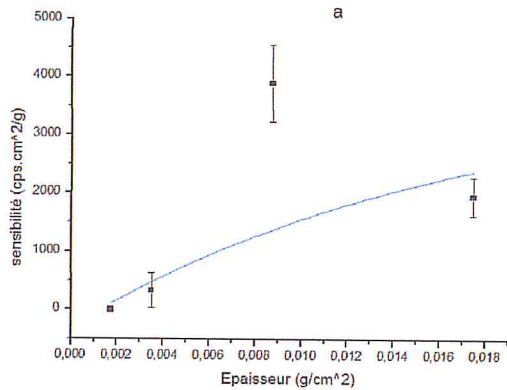


Fig-III- 8-Sensibilité du (Na) et du (P) en fonction d'épaisseur dans la molécule (Na HP O₄ .7H₂O).

Fig-III-8- a-Sensibilité du(Na) en fonction d'épaisseur dans la molécule Na HP O₄ .7H₂O

La courbe de calibration est alors :

$$g(x) = 3892.32178 - 4196.75 e^{(-x/0.01712)} . \quad (III-21)$$

Avec : $R^2 = 0.60148 . \quad (III-22)$

Fig-III- 8- b-Sensibilité de (P) en fonction d'épaisseur dans la molécule Na HP O₄ .7H₂O .

La courbe de calibration est alors :

$$g(x) = 101764.27 + 1.80 \cdot 10^6 e^{(-x/4.2970 \cdot 10^9)} . \quad (III-23)$$

Avec : $R^2 = -2.21451 . \quad (III-24)$

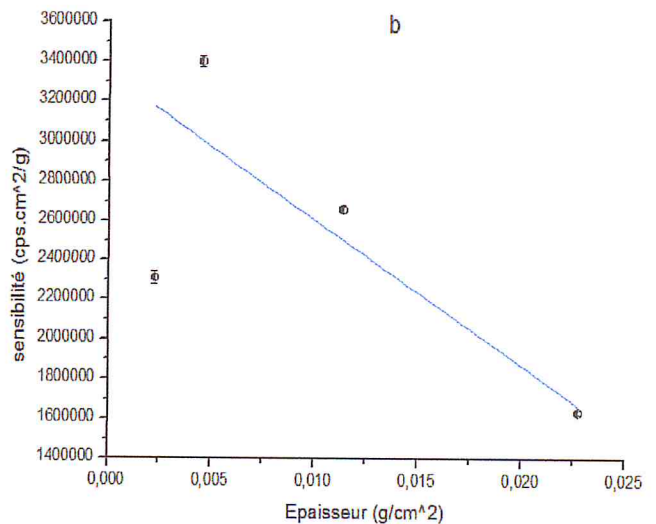
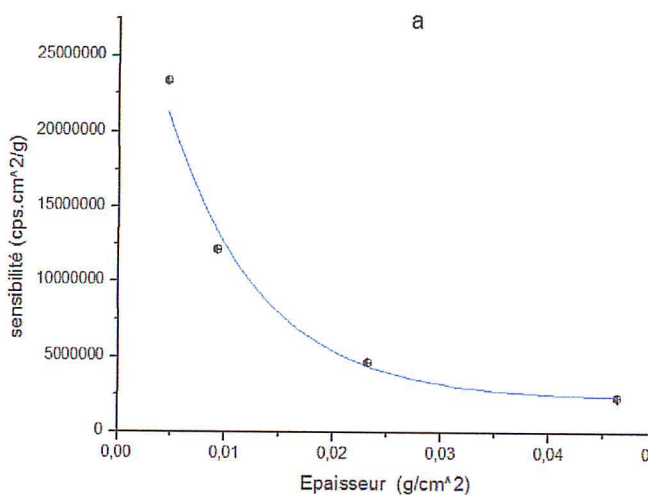


Fig-III- 9-Sensibilité du (Zn) du (S) en fonction d'épaisseur dans la molécule (Zn So₄. 7H₂O)

** Fig-III- 9-a -Sensibilité du (Zn) Sensibilité du (Zn) en fonction d'épaisseur dans la molécule (Zn So₄. 7H₂O).

La courbe de calibration est alors :

$$g(x) = 2.27 \cdot 10^6 + 3.29 \cdot 10^7 e^{(-x/0.00849)} . \quad (\text{III-25})$$

Avec : $R^2 = 0.9871 . \quad (\text{III-26})$

** Fig III- 9-b -Sensibilité du (S) en fonction d'épaisseur d'épaisseur dans la molécule (Zn So₄. 7H₂O).

La courbe de calibration est alors :

$$g(x) = -8.03 \cdot 10^8 + 8.0610^8 e^{(-x/10.94987)} \quad (\text{III-27})$$

Avec : $R^2 = 0.83524 . \quad (\text{III-28})$

III-4-4- Corrections de masses .

Pour certaines masse mesurées (0.1g , 0.2g , 0.5g 01g) ,on donne les masses exactes de chaque élément composant. :

$$m = \text{masse mesuré} \times \frac{M_x}{M_{\text{total}}} \times \frac{1}{\text{surface}} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2} \right] \quad (\text{III-29})$$

III-4-5- Sensibilité.

$$S = \frac{I}{C} \left[\frac{\text{cps.cm}^2}{\text{g}} \right] . \quad (\text{III-30})$$

S : sensibilité

I : intensités

C : l'épaisseur

III-4-6-Calcul d'erreur.

L'incertitude de sensibilité ΔS

$$\frac{\Delta S}{S} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2} . \quad (\text{III-31})$$

L'erreur relative sur la masse d'un élément contenu dans l'échantillon est : $\Delta m/m$

Δm : Incertitude de masse don valence de mesure égala 0.0001g, (erreur sur la masse d'éléments i)

$\Delta I_x = \sqrt{I_x}$: erreur sur l'intensité de l'élément i , $\Delta S = \frac{\Delta S}{S} * S$: erreur sur la sensibilité de l'élément i

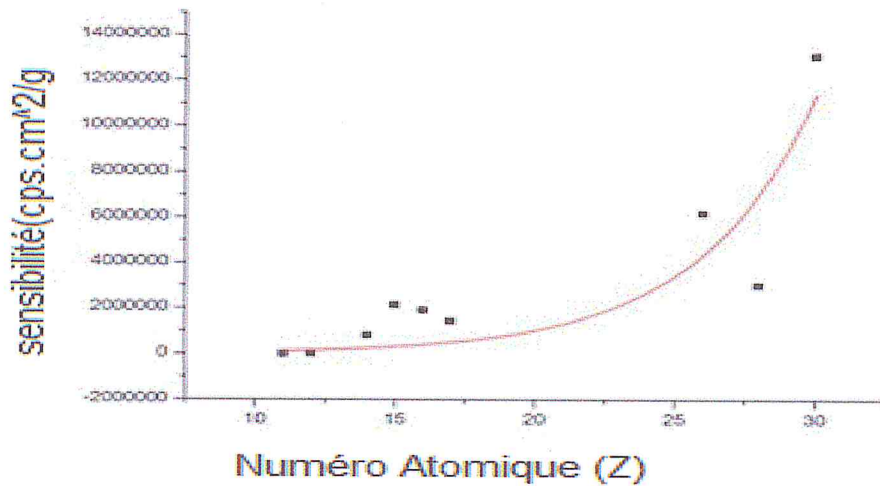


Fig III- 10-Sensibilité des éléments pour chaque standard en fonction de numéro atomique (Z)

III-4-7-Bruit de fond et effet de matrice.

En fluorescence X, l'intensité d'une raie X n'est pas toujours proportionnelle à la concentration de l'élément. Les autres atomes constituant l'échantillon modifient le signal par l'effet de matrice qui englobe deux phénomènes; l'absorption et la fluorescence secondaire, ou la surexcitation.

Le bruit de fond du spectre provient essentiellement de deux phénomènes; la diffusion Rayleigh et l'effet Compton .

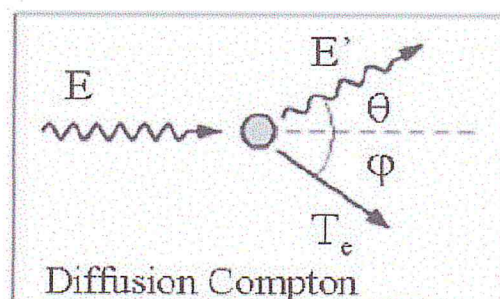
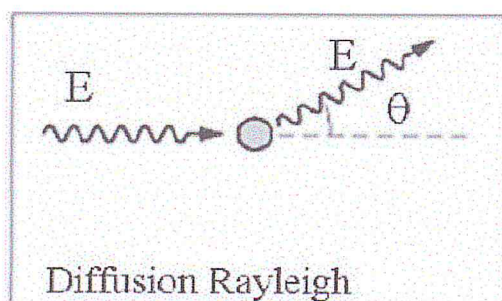


Fig-III- 11-.Les différents processus d'interaction photon-matière.

III-4-8-Limite de détection .

La limite de détection dépend de la source d'excitation employée et des conditions expérimentales dans lesquelles s'effectue l'analyse. Elle est de l'ordre de 10 ppm pour les éléments tels que (Zn, Cu, Pb) et peut atteindre 100 ppm, voire 500 ppm pour les éléments légers. .

$$LLD = 3 \frac{\sqrt{BG}}{S} \Rightarrow 3\sqrt{BG} = S \cdot LLD . \quad (III-32)$$

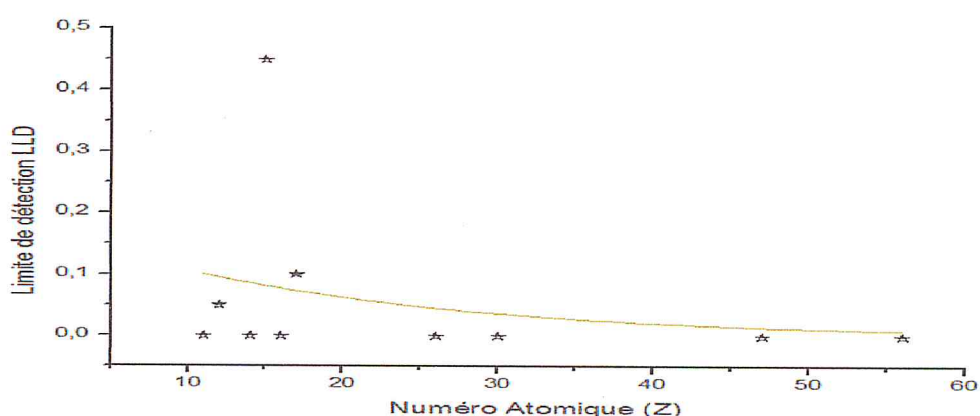


Fig-III- 12-.Limite de détectiondes éléments pour chaque standard en fonction de numéro atomique (Z) .

$$h(x) = 0.18 e^{(-x/18.6933)} . \quad (III-33)$$

Avec : $R^2 = 0.07358 . \quad (III-34)$

III-4-9- Spectres d'absorption de quelques composants.

.Les éléments suivants ont été détectés : Cl , K , Ca , P , Fe , Cu , Rb , Mg , Zn.

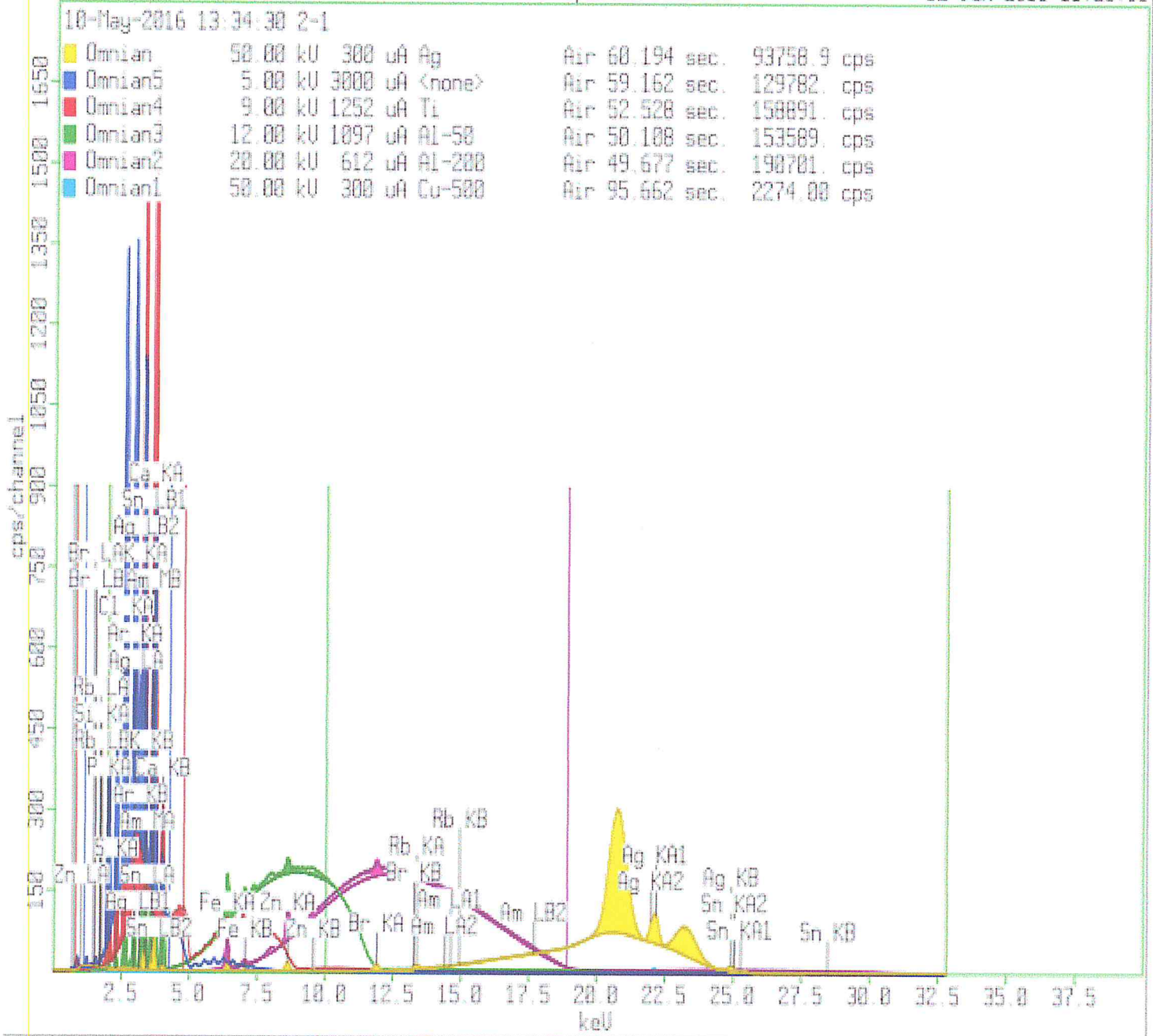


Fig-III- 14-Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 02

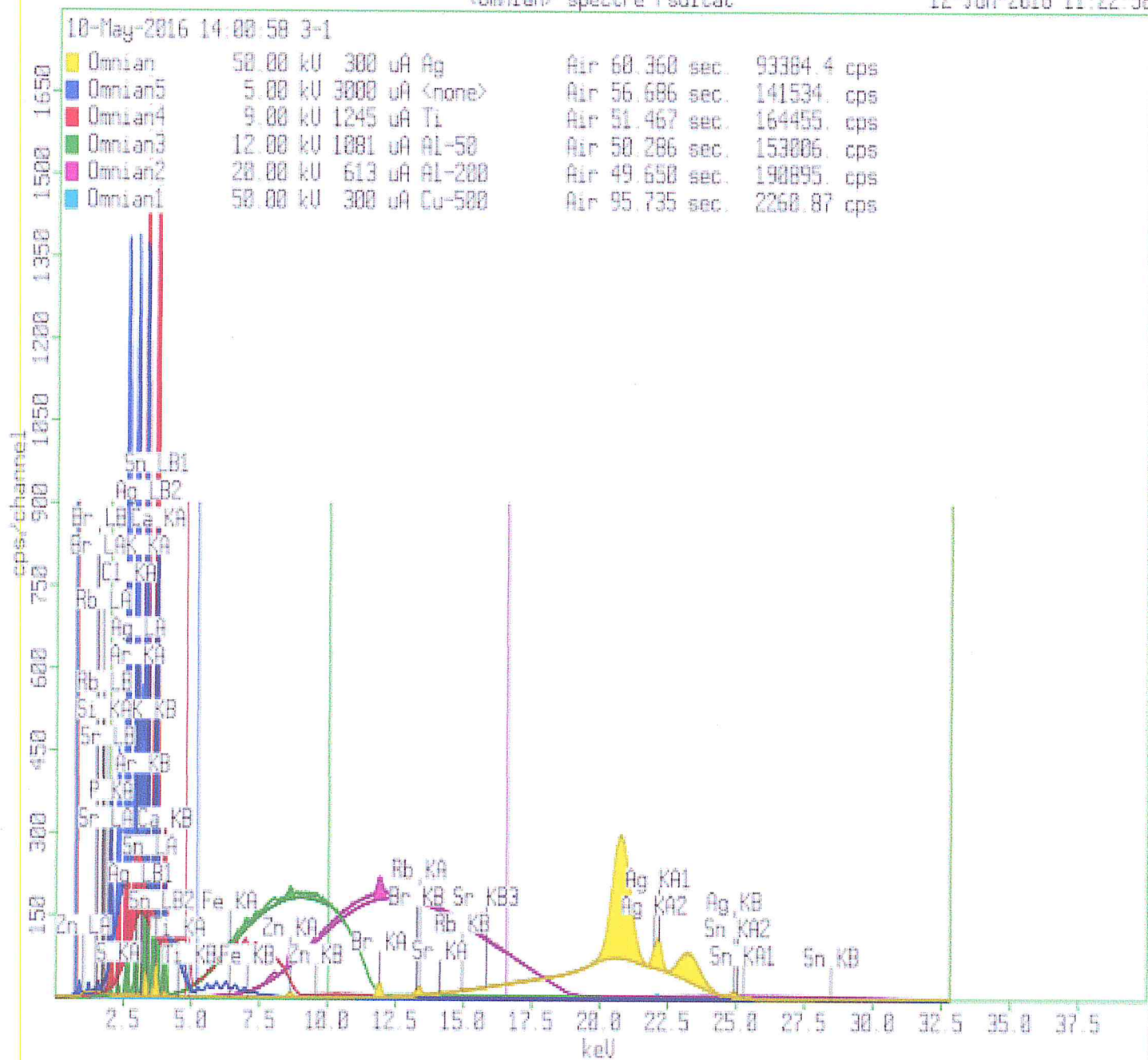


Fig-III- 15-Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 03

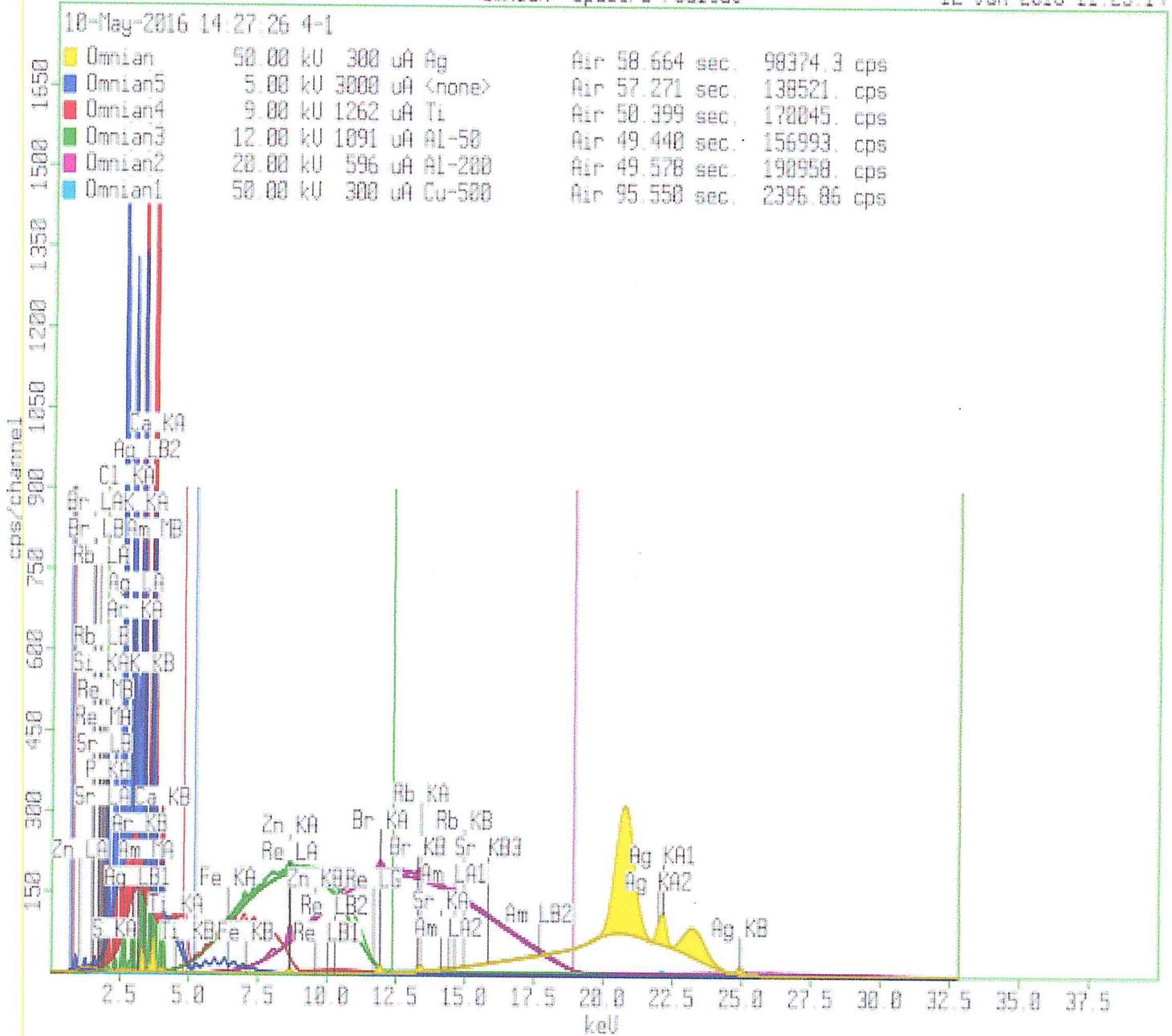


Fig-III- 16-Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 04

10-May-2016 14:40:39 5-0.5

■ Omnian	50.00 kV	300 uA	Ag	Air 73.698 sec.	55003.1 cps
■ Omnian5	5.00 kV	3000 uA	<none>	Air 55.424 sec.	147569 cps
■ Omnian4	9.00 kV	1176 uA	Ti	Air 51.116 sec.	166691 cps
■ Omnian3	12.00 kV	1132 uA	Al-50	Air 50.012 sec.	152002 cps
■ Omnian2	20.00 kV	750 uA	Al-200	Air 53.316 sec.	173986 cps
■ Omnian1	50.00 kV	300 uA	Cu-500	Air 96.391 sec.	1357.26 cps

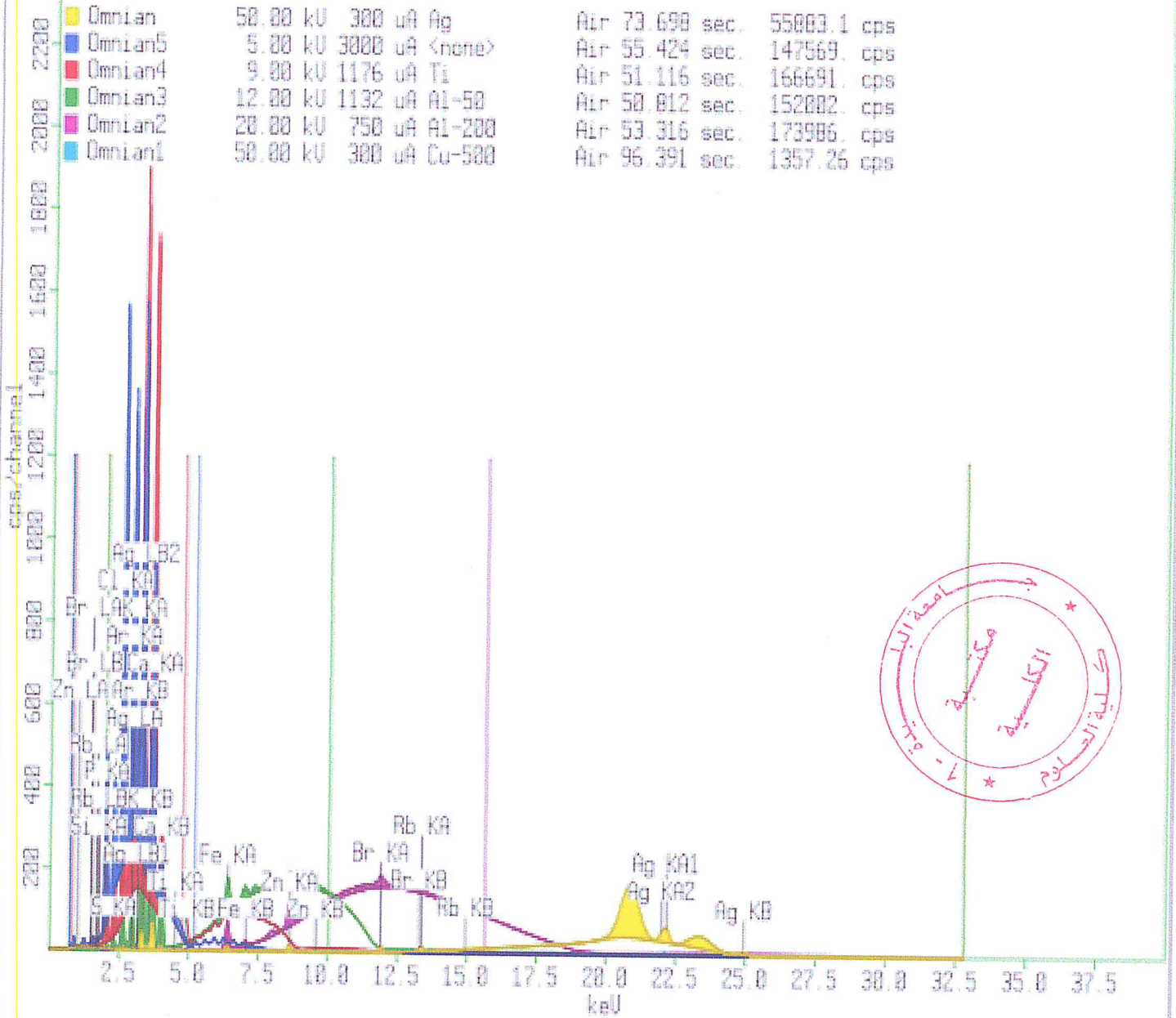


Fig-III- 17-Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 05

12-May-2016 18:17:21 6-05

Omnian	50.00 kV	300 uA	Ag	Air 69.140 sec.	67762.1 cps
Omnian5	5.00 kV	3000 uA	<none>	Air 56.607 sec.	141794. cps
Omnian4	9.00 kV	1243 uA	Ti	Air 50.090 sec.	171626. cps
Omnian3	12.00 kV	1025 uA	Al-50	Air 52.500 sec.	143094. cps
Omnian2	20.00 kV	721 uA	Al-200	Air 49.777 sec.	192072. cps
Omnian1	50.00 kV	300 uA	Cu-500	Air 96.177 sec.	1614.27 cps

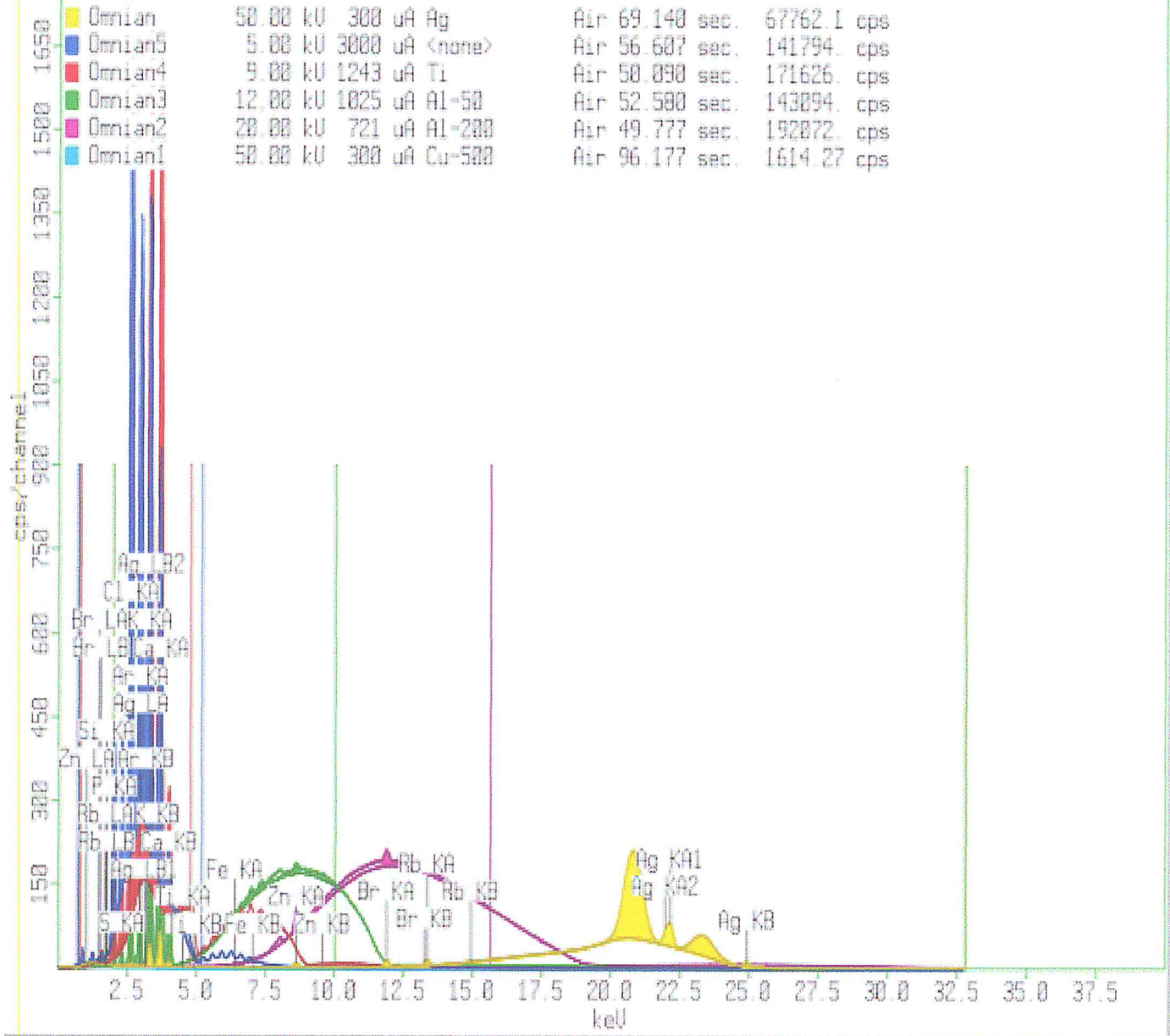


Fig-III- 18-Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 06

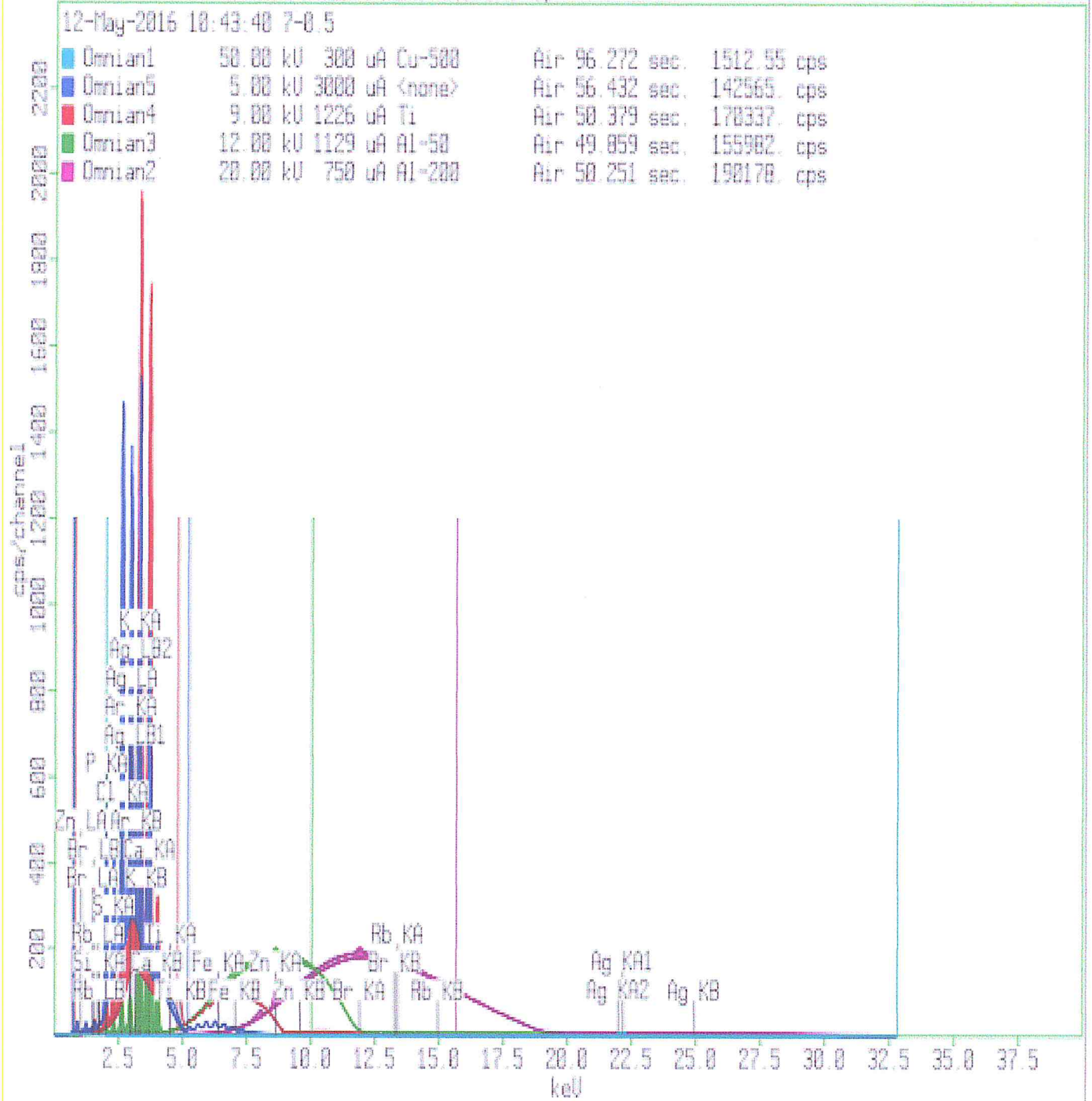


Fig-III- 19-Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 07

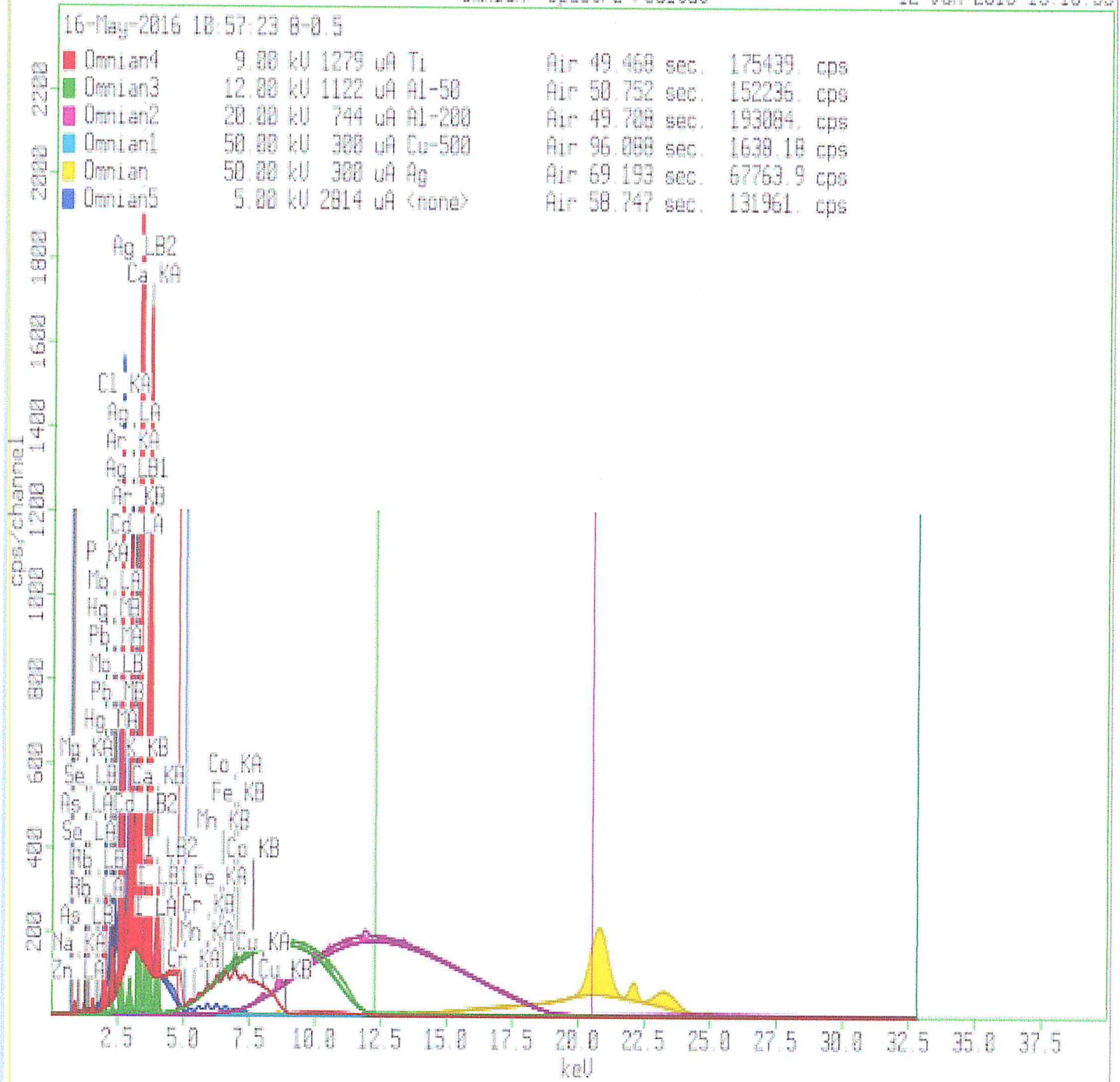


Fig-III- 20-Spectre d'absorption de l'échantillon ALG 08

III-4-10- Concentrations de quelques composants.

Tableau III-5- Les concentrations pour un masse de lait en poudre = 0.5 g .

Elément	Mg	P	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Rb
Unit	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	ug/kg	mg/kg	mg/kg
All	1.10	9.10	9.08	17.20	12.90	3.65	378.00	38.90	30.80
LAIT_ALG 1	1.01	7.92	6.19	11.51	9.62	0.22	618.12	55.89	29.35
LAIT_ALG 2	0.54	7.82	6.44	7.48	8.29	4.34	212.10	10.18	8.20
LAIT_ALG 3	0.97	7.92	6.22	11.57	9.40	0.21	443.90	43.86	30.51
LAIT_ALG 4	1.01	7.26	7.11	11.07	10.08	0.24	445.81	42.23	22.84
LAIT_ALG 5	1.03	8.12	6.27	12.38	10.42	7.32	469.69	68.69	30.35
LAIT_ALG 6	0.88	6.99	6.66	10.29	9.53	0.22	439.58	46.58	28.33
LAIT_ALG 7	0.99	8.19	6.19	12.93	10.67	0.17	403.16	42.72	28.35
LAIT_étranger01	0.50	4.09	3.10	6.47	5.34	0.09	201.58	12.36	14.17
Min	0.50	4.09	3.10	6.47	5.43	0.09	102.58	12.36	8.20
Max	1.03	8.19	7.11	12.93	10.67	732	618.12	68.69	30.51

TableauIII-6- Les concentrations pour un masse de lait en poudre = 1g .

Elément	Mg	P	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Rb
Unit	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	ug/kg	mg/kg	mg/kg
A11	1.10	9.10	9.08	17.20	12.90	3.65	378.00	38.90	30.80
LAIT_ALG 1	0.98	7.79	6.03	11.46	9.49	0.15	279.02	32.70	15.25
LAIT_ALG 2	0.97	6.87	5.83	8.73	9.83	5.38	247.77	57.98	11.84
LAIT_ALG 3	0.99	6.47	5.27	11.63	9.80	0.17	270.62	30.00	18.52
LAIT_ALG 4	0.97	5.60	6.97	10.62	9.61	0.12	297.75	28.59	14.66
LAIT_ALG 5	0.98	6.04	5.83	11.20	9.38	5.09	282.51	67.00	22.44
LAIT_ALG 6	1.06	7.09	6.89	10.14	9.34	0.13	260.55	30.50	17.07
LAIT_ALG 7	1.00	8.08	6.11	11.63	9.54	0.12	331.01	33.15	21.53
LAIT_étranger01	1.07	7.49	6.98	14.56	9.82	0.13	235.50	27.55	9.52
Min	0.79	5.60	5.27	8.73	9.34	0.12	235.50	27.55	9.52
Max	1.07	8.08	6.98	14.56	9.83	5.38	331.01	67.00	22.44

III-5- Comparaison des concentrations expérimentales des échantillons nationaux de lait en poudre avec le standard-référence

Pour les neuf éléments chimiques composants : Magnésium Mg , Phosphore P, Chlore Cl, Potassium K, Calcium Ca, Fer Fe, Cuivre Cu, Zinc Zn et Rubidium Rb, les concentrations maximales et minimales, mesurées sont proches des normes standard de l'appareil XRF-Epsilon 3 et des normes AFNOR et ISO. On a effectué deux mesures pour chaque échantillon selon des masses utilisées (0.5g 01g), dans certaines conditions de température et de pression. L'analyse dure presque 12 minutes pour chaque élément.

On constate les mêmes concentrations pour une même masse conservée. Pour chaque échantillon la concentration maximale est toujours proche de la concentration de standard externe A11. Les concentrations maximale et minimale sont presque les mêmes dans les deux mesures de masses : $m=0.5g$ et $m=01g$.

III-6-Analyses physico-chimiques pour contrôle- qualité des produits alimentaires.

Silliker - Mérieux NutriSciences fournit un soutien analytique à l'ensemble de la filière agro-alimentaire (industriels, distribution et restauration) afin de leur permettre de renseigner les consommateurs qui sont de plus en plus soucieux de la qualité de leur alimentation et de leur santé. Le laboratoire de physico-chimie utilise les normes de référence (ISO, IDF, AFNOR, AOAC) et dispose de technologies à haute performance (chromatographie gazeuse et liquide, torche à plasma, UV-Visible, analyseur élémentaire, etc.) pour prises de décisions en matière de qualité et de valorisation nutritionnelle.

III-6-1- Analyses des produits laitiers .

Les produits laitiers sont au cœur de notre alimentation, sous des formes variées toutes aussi importantes pour notre santé. Utilisés directement ou en tant qu'ingrédients, ils font ainsi partie de notre quotidien. Les laboratoires disposent d'un espace dédié à la réalisation des méthodes de référence spécifiques aux différentes matrices laitières (lait liquide, lait sec, fromages, fromages frais, yaourts, crèmes, desserts lactés, lactosérum, beurre, .. telles que :

- Matière sèche
- Matière grasse
- Cendres
- Acidité
- Azote
- Activité phosphatasique
- Minéraux, ...

III-6-2- Contrôle des critères de fraîcheur .

Afin d'évaluer le degré de fraîcheur des produits alimentaires et de confirmer l'absence de risque pour la santé du consommateur, le laboratoire Silliker - Mérieux NutriSciences réalise les analyses suivantes sur les produits de la mer, les produits carnés et les produits laitiers :

- Histamine
- ABVT (Azote Basique Volatil Total)
- TMA (Tri Méthyl Amine)

III-6-3- Analyses dans le cadre des exportations et Importations

Directives Internationales et analyses assurent que le produit est conforme aux exigences de réglementation en vigueur de la chaîne d'approvisionnement alimentaire mondiale.

III-6-4- Analyses métrologiques et critères de qualité .

Toutes les produits préemballés sont soumis à des exigences métrologiques et des critères de qualité. Afin de répondre à ces exigences, nous pouvons vous proposer les prestations suivantes :

- Poids net et Poids net égoutté
- Vérification des pourcentages de composants dans les produits finis (: % de farce ...)
- Observation des défauts visuels
- Décision du CTCPA
- Pourcentage de Glazurage

- Présence de corps étranger
- Contrôle de qualité sur les œufs (Calibre, Unité Haugh..)

III-7-Contrôle – Qualité .

On entend par Contrôle de la qualité (CQ) un système d'activités techniques systématiques, destinées à mesurer et contrôler la qualité de l'inventaire pendant son élaboration. Un système CQ a pour objet :

*** De fournir des vérifications systématiques et cohérentes pour garantir l'intégrité, l'exactitude et l'exhaustivité des données ;

*** D'identifier et rectifier les erreurs et omissions ;

*** De documenter et archiver le matériel des inventaires et consigner toutes les activités CQ.

Les activités de Contrôle de la qualité (CQ) incluent des méthodes générales, telles que des contrôles de l'exactitude de l'acquisition des données et des calculs et l'utilisation de procédure standard approuvée pour les calculs d'émissions, les mesures, l'estimation des incertitudes, l'archivage des informations et la présentation. Les activités CQ de niveau supérieur incluent des examens techniques des données sur les catégories de source, activités et facteurs d'émission, et des méthodes.

III-8-Consommation du lait en Algérie.

Le ministère de l'agriculture avait décidé de soutenir les semences fourragères en vue d'encourager la production des fourrages, élément important pour l'augmentation de la production laitière. C'est dans cette optique que le secteur a inscrit l'objectif d'atteindre, d'ici à 2019, "zéro importation" de poudre de lait destiné aux produits laitiers dérivés.[5]

En 2014, l'Algérie avait importé pour 1,91 milliard de dollars des poudres de lait, crèmes de lait et matières grasses laitières, selon les Douanes. Les importations algériennes tous produits confondus, se sont chiffrées à 31 milliards de dollars durant les 7 mois de 2015..

En 2015 , l'Algérie a importé pour 696,27 millions de dollars de poudre de lait durant les sept premiers mois de 2015 contre 1,29 milliard USD durant la même période de 2014, soit une baisse de -46 %, ont indiqué les Douanes.Ce montant a représenté 12 % de la facture alimentaire du pays durant cette période, estimée à 5,75 mds USD, a précisé la même source à

l'agence officielle APS. Cette forte baisse de la facture des importations a été enregistrée en dépit d'un léger recul des quantités importées qui se sont établies à 233 375 tonnes contre 251 842 tonnes (-7,3 %) durant la période de référence, selon les Douanes. Le directeur général adjoint de l'Office national interprofessionnel du lait (Onil), explique la forte baisse de la facture des importations par le recul des prix à l'international.

L'Onil importe trois produits que sont : la poudre de lait ainsi que la matière grasse laitière et l'anhydre, mais les quantités importées n'ont pas vraiment baissé. Ce sont plutôt les cours mondiaux de ces produits qui s'affichent en forte baisse », souligne le responsable dont l'Office assure plus de 50 % du marché du lait, le reste étant couvert par le privé. La consommation peut être nettement inférieure au volume de l'importation ..

Conclusion générale

Dans cette étude nous avons appliqué la technique XRF à l'analyse multielementaire du lait en poudre. Elle à été choisie pour sa simplicité, son caractère non destructif ,multiélémentaire et rapide.

La technique d'analyse XRF est simple, sans la phase pratique nous avons établi le principe de l'effe phôtô électrique elle nous apermis de faier des analyses qualitatives et quantitatives . Du lait en poudre où nous avons pu détectés les éléments saivonts : Ca, Fe, Cu, Rb, K, Manganèse, Zn, ainsi que les concentrations de ces derniers ont été calculée par le logiciel de l'appareil qui modélise et simule aussi les spectres d'absorptions.

Les données peuvent être analysées de 3 manières différentes :

- En utilisant des couches saturées et par comparaison aux échantillons de références spectres d'absorption.
- En utilisant des courbes d'étalonnage pour des éléments non actuels dans les échantillons de référence.
- En employant des couches minces pour des éléments tels que K, Ca, manganèse.

La technique analyse XRF est une méthode fiable,peu couteuse et rapide mais reste à respecter les regles de radioprotection à long terme.

Bibliographie .

- [1] K. Ploykrachang, J. Hasegawa, K. Kondo, H. Fukuda, Y. Oguri ; **Design of a proton-induced quasimonochromatic micro-XRF setup for wet biological samples** ; Teh Fourth International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems, INES-4, Energy procedia 17 , volume 252 – 260.2015 .
- [2] Dr. Pete Palmer ; **To Energy –Dispersive X-Ray Fluorescence (XRF)- an Analytical Chemistry Perspective .2015.**
- [3] B. Mohammed EL Amine ; **Les techniques XRF et PIXE Applications .2015.**
- [4] View Article Online ; **Nano-beam X- ray microscopy of dried colloidal films .Soft matter.5465. 2015.**
- [5] Office National des Statistiques ; **Indice des prix à la consommation** ; Dir. Mounir Khaled BERRAH, - N° 1 (1996) - Alger: ONS ; Notice établie d'après le N°240 .2015.
- [6] J. Reyes-Herrera, J. Miranda, O.G. de Lucio; **Simultaneous PIXE and XRF elemental analysis of atmospheric aerosols .Microchemical Journal . Volume 120,May 2015,Pages 40 – 44. 2015.**
- [7] M. Talantikie, K. Souad; **Purification et caractérisation d'une enzyme coagulante d'origine microbienne pour application en fromagerie ; genie alimentaire et biotechnologie; Année Universitaire 2014/2015.**
- [8] M. El Amine Benamar ;**Analyse des éléments métalliques dans des matrices biologique.** Faculté des Sciences. Université du Main . France. 2010 - 2011.
- [9] N. Carmona, I. Ortega-Feliu , B. Gómez-Tubío, M.A. Villegas. **Advantages and disadvantages of PIXE/PIGE, XRF and EDX spectrometries applied to archaeometric characterisation of glasses .Volume 61 , Pages 257–267 .February . 2010.**

- [10] V. Gardette. **Principes d'une démarche d'assurance qualité, évaluation des pratiques professionnelles.** Avril 2010.
- [11] C. Horntrich, F. Meirer, C. Strel, P. Kregsamer, G. Pepponi, N. Zoeger, P. Wobrauschek. **Influence of the Sample Morphology on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis.** International Centre for Diffraction Data 2009 . Volume 112 – 119. 2009 .
- [12] Leng, Yang . **Caractérisation De Matériaux : aux méthodes microscopiques et spectroscopiques.** Wiley. 2009.
- [13] Zhang, SAM . **Techniques de caractérisation des matériaux.** Pression de Crc. 2008.
- [14] C. Ravelo; **Détection et caractérisation par rayons X des éléments traces dans les fruits et légumes ;** INSA de Lyon – CNDRI ,N° d'ordre 2007 – ISAL – 0050.2007.
- [15] Philip J. Potts , Andrew T. Ellis, Peter Kregsamer, John Marshall, Christina Strel, Margaret Weste , and Peter Wobrausche. **Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry** J. Anal. At. Spectrom., 18, 1297–1316. , 2003.
- [16] Hans A. van sprang . **Fundamental Parameter Methods In XRF Spectroscopy.** Interactional Centre for Diffraction Data .Vol.42 .2000.
- [17] A. G. Revenko ; **X – ray fluorescence analysis of rocks, soils and sediments.**2002 John Wiley & Sons, Ltd; volume 264 – 273. 2002.
- [18] J. Despujols. **Historique de l'analyse par fluorescence X .** Journal de Physique IV Colloque ; Submitted on 1 Jan 1996.
- [19] Alvaro de Souza Dutra. **Exact solutions of the Schrödinger equation for Coulombian atoms in the presence of some anharmonic oscillator potentials.**Physics Letters A, Volume 131 . 1988. Pages 319-321.
- [20] P.G.L. Leach . **Exact solutions of the Schrödinger equation for a class of anharmonic oscillators.**Physica D: Nonlinear Phenomena, Volume 17, Pages 331-338. 1985 .
- [21]Kubyshin Yu . **Sommation des séries de la théorie des perturbations au sens de Sommerfeld.-**Revue:Teoreticheskaâ i matematičeskaâ fizika .1984, vol. 58, pages. 137-145.Langue :Russe.Editeur :Nauka, Moskva, RUSSIE.

[22] Nikiforov et V.Ouvaro .**Fonctions spéciales de la Physique mathématique.** Editions Mir , URSS . 1983.

[23] S.G. Krivoshlykov, V.I. Man'ko, I.N. Sissakian. **Coherent state evolution for the quantum anharmonic oscillator.**Physics Letters A, Volume 90, 1982, Pages 165-168.

[24]I.S . Gradshten and I.M.Ryzhik.**Table of integrals,** Press New York, 1980.

[25] N. Broll, P. de Chateaubourg, *Spectral distribution from end window X-ray tubes,* **Advances in X-ray Analysis** — Proceedings of the Denver X-ray Conference, vol. 41, 1997.

[26] S.P. Alliluev, V.L. Eletsy, V.S. Popov.**The high orders of perturbation theory for the stark effect in hydrogen.**Physics Letters A, Volume 73, 1979, Pages 103-106.

[27] Davydov, **Quantum Mecanics,** Pergamon , 1978.

[28] C. Cohen Tannoundj, Diu Bernard , Laloe F ranck . **Mécanique quantique ,** Hermann , France , 1973 (**nouveau tirage 1998**).

[29] M.Abramovitz and I. stegun, **Handbook of Maths.Func ,** ,New York ,1972.

[30] H.Byron, W. Amold, H.J. and Jhon, A.A. 1974. **Fundamentals of Dairy Chemistry.** The Avi Publishing Company Inc. 2nd Ed. pp. 2-8.

Annexes.

.Annexe N° 01 : Tableau-classification périodique des éléments chimiques.

Tableau périodique de Prof Mokeur

H 1

1.00794

2.1 1+

Hydrogène

H 1

1.00794

2.1 1+

Hydrogène

H 1

1.00794

2.1 1+

Hydrogène

Symbole Nombre atomique
Indice d'électronégativité Masse atomique relative
Nom Nombre d'oxydation

		VIII																											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA												
H 1 1.00794 2.1 1+ Hydrogène	He 2 4.002602 - - Hélium											B 5 10.811 2.0 3+ Bore	C 6 12.0107 2.5 4+ Carbone	N 7 14.0067 3.0 3+ Azote	O 8 15.9994 3.5 2- Oxygène	F 9 18.998403 4.0 1- Fluor	Ne 10 20.1797 - - Néon												
Li 3 6.941 1.0 1+ Lithium	Be 4 9.012182 1.5 2+ Béryllium											Al 13 26.981538 1.5 3+ Aluminium	Si 14 28.0855 1.8 4+ Silicium	P 15 30.973762 2.1 5+ Phosphore	S 16 32.065 1.8 4+ Soufre	Cl 17 35.453 3.0 1- Chlore	Ar 18 39.948 - - Argon												
Na 11 22.989769 0.9 1+ Sodium	Mg 12 24.3050 1.2 2+ Magnésium											K 19 39.0983 0.8 1+ Potassium	Ca 20 40.078 1.0 2+ Calcium	Sc 21 44.95592 1.3 3+ Scandium	Ti 22 47.867 1.5 4+ Titane	V 23 50.9415 1.6 5+ Vanadium	Cr 24 51.9961 1.6 3+ Chrome	Mn 25 54.938045 1.5 3+ Manganèse	Fe 26 55.845 1.8 2+ Fer	Co 27 58.933195 1.8 3+ Cobalt	Ni 28 58.6934 1.8 2+ Nickel	Cu 29 63.546 1.9 2+ Cuivre	Zn 30 65.409 1.6 2+ Zinc	Ga 31 69.723 1.6 3+ Gallium	Ge 32 72.64 1.6 4+ Germanium	As 33 74.92160 2.0 3+ Arsenic	Se 34 78.96 2.4 4+ Sélénium	Br 35 79.904 2.8 1- Brome	Kr 36 83.798 - - Krypton
Rb 37 85.4678 0.8 1+ Rubidium	Sr 38 87.62 1.0 2+ Strontium	Y 39 88.90585 1.3 3+ Yttrium	Zr 40 91.224 1.4 4+ Zirconium	Nb 41 92.90638 1.6 5+ Niobium	Mo 42 95.94 1.8 6+ Molybdène	Tc 43 98.9062 1.9 7+ Technétium	Ru 44 101.07 2.2 4+ Ruthénium	Rh 45 102.90550 2.2 3+ Rhodium	Pd 46 106.42 2.2 4+ Paladium	Ag 47 107.8682 1.9 1+ Argent	Cd 48 112.411 1.7 2+ Cadmium	In 49 114.818 1.7 3+ Indium	Sn 50 118.710 1.8 4+ Étain	Sb 51 121.760 1.9 3+ Antimoine	Te 52 127.60 2.1 4+ Tellure	I 53 126.90447 2.5 1- Iode	Xe 54 131.293 - - Xénon												
Cs 55 132.90545 0.7 1+ Césium	Ba 56 137.327 0.9 2+ Baryum	La 57 138.90547 1.1 3+ Lanthane	Hf 72 178.49 1.3 4+ Hafnium	Ta 73 180.94788 1.5 5+ Tantale	W 74 183.84 1.7 6+ Tungstène	Re 75 186.207 1.9 7+ Rhenium	Os 76 190.23 2.2 4+ Osmium	Ir 77 192.222 2.2 4+ Iridium	Pt 78 195.084 2.2 4+ Platine	Au 79 196.96657 2.4 3+ Or	Hg 80 200.59 1.9 2+ Mercure	Tl 81 204.3833 1.8 1+ Thallium	Pb 82 207.2 1.8 4+ Plomb	Bi 83 208.98040 1.9 3+ Bismuth	Po 84 208.9824 2.0 2+ Polonium	At 85 208.9871 2.2 1- Astatine	Rn 86 222.0176 - - Radon												
Fr 87 223.0197 0.7 1+ Francium	Ra 88 226.0254 0.9 2+ Radium	Ac 89 227.0278 1.1 3+ Actinium	Rf 104 - - - - Rutherfordium	Db 105 - - - - Dubnium	Sg 106 263.12 - - Seaborgium	Bh 107 262.12 - - Bohrium	Hs 108 264 - - Hassium	Mt 109 266.1378 - - Meitnerium	Ds 110 269 - - Darmstadtium	Rg 111 272 - - Roentgenium	Uub 112 277 - - Ununbium	Uut 113 - - - - Ununtrium	Uuq 114 289 - - Ununquadium	Uup 115 - - - - Ununpentium	Uuh 116 292 - - Ununhexium	Uus 117 - - - - Ununseptium	Uuo 118 - - - - Ununoctium												

Lanthanides	Ce 58 140.116 1.1 3+ Cérium	Pr 59 140.90765 1.1 3+ Praseodyme	Nd 60 144.242 1.1 3+ Néodyme	Pm 61 144.9127 1.1 3+ Prométhium	Sm 62 150.36 1.2 3+ Samarium	Eu 63 151.964 1.2 3+ Europium	Gd 64 157.25 1.2 3+ Gadolinium	Tb 65 158.92535 1.2 3+ Terbium	Dy 66 162.500 1.2 3+ Dysprosium	Ho 67 164.93032 1.2 3+ Holmium	Er 68 167.259 1.2 3+ Erbium	Tm 69 168.93421 1.2 3+ Thulium	Yb 70 173.04 1.1 3+ Ytterbium	Lu 71 174.967 1.2 3+ Lutécium
Actinides	Th 90 232.03806 1.3 4+ Thorium	Pa 91 231.03588 1.5 5+ Protactinium	U 92 238.02891 1.4 6+ Uranium	Np 93 237.0482 1.3 5+ Neptunium	Pu 94 244.0642 1.3 4+ Plutonium	Am 95 243.0614 1.3 3+ Americium	Cm 96 247 1.3 3+ Curium	Bk 97 247.0703 1.3 3+ Berkélium	Cf 98 251.0796 1.3 3+ Californium	Es 99 252.03 1.3 - Einsteinium	Fm 100 257.0851 1.3 - Fermium	Md 101 258.1 1.3 - Mendelevium	No 102 259.1009 1.3 - Nébulium	Lr 103 260.1053 - - Lawrencium

Les masses atomiques relatives sont basées sur l'isotope 12 du carbone (IUPAC - 2005).

© Ivan Noels - 2006

.Annexe N° 02 : Système d'unités atomiques.

Grandeur	Nom	Symbole ou expression en SI	Valeur en SI	Valeur numérique pratique
masse	masse de l'électron au repos	m_e	9,109 382 $6(16) \times 10^{-31}$ kg	$9,1 \times 10^{-31}$ kg
longueur	rayon de Bohr	$a_0 = \frac{\hbar}{m_e c \alpha}$	5,291 772 109 $2(17) \times 10^{-11}$ m	0,53 Å
moment angulaire ou action	constante de Planck réduite	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	1,054 571 $68(18) \times 10^{-34}$ J·s	$1,1 \times 10^{-34}$ J·s
énergie	hartree	$E_H = m_e c^2 \alpha^2$	4,359 744 $17(75) \times 10^{-18}$ J	27,2 eV
$e^2 \times$ constante de l'électrostatique	$e^2 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	$e^2 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	$e^2 \times 8,987 551$ 6×10^9 N·m ²	
temps	-	$\frac{\hbar}{E_H}$	2,418 884 326 $505(16) \times 10^{-17}$ s	$2,4 \times 10^{-17}$ s
vitesse	-	$\frac{a_0 E_H}{\hbar} = \alpha c$	2,187 691 263 $3(73) \times 10^6$ m·s ⁻¹	$2,2 \times 10^6$ m·s ⁻¹
force	-	$\frac{E_H}{a_0}$	8,238 722 $5(14) \times 10^{-8}$ N	$8,2 \times 10^{-8}$ N
courant	-	$\frac{e E_H}{\hbar}$	6,623 617 $82(57) \times 10^{-3}$ A	6,6 mA
température	-	$\frac{E_H}{k_B}$	3,157 746 $4(55) \times 10^5$ K	$3,2 \times 10^5$ K
pression	-	$\frac{E_H}{a_0^3}$	2,942 191 $2(19) \times 10^{13}$ N·m ⁻²	$2,9 \times 10^{13}$ N·m ⁻²

Dans le système international MKSA, la valeur de μ_0 est fixée exactement à $4\pi \times 10^{-7}$ henry

par mètre, et la valeur de $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ s'en déduit par la relation :

$$\epsilon_0 \mu_0 \equiv \frac{1}{c^2}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, soit :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 10^{-7} \cdot c^2 \approx 9 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$$

Annexe N° 3: Normes AFNOR - Méthodes d'analyses -Qualité du lait .

AFNOR publie un recueil mis à jour des méthodes d'analyse physico-chimiques et microbiologiques relatives au lait et aux produits laitiers, établies aux niveaux français, européen et international. Un tableau de correspondance entre les normes AFNOR, ISO et FIL est également proposé .

L'ISO 488|FIL 105:2008 spécifie les caractéristiques de sept types de butyromètres utilisés pour la détermination de la teneur en matière grasse du lait entier, du lait partiellement écrémé et du lait écrémé par la méthode Gerber spécifiée dans l'ISO 2446.

Document publié le: 2008-09-01

Edition: 2 (Monolingue)ICS:67.260

État: Publiée **Stade:**90.93 (2012-01-04)

TC/SC:ISO/TC 34/SC 5 **Nombre de pages:** 14

Lait, fromages, crème, beurre, lait en poudre, concentré, laits fermentés, lactosérum... Le recueil AFNOR sera utile aux professionnels de l'élevage et de la transformation du lait, aux industries laitières et agroalimentaires, aux autorités et organismes de contrôle, mais aussi aux transporteurs, restaurants et collectivités.

AFNOR Editions a publié, en 2013, 40 nouveaux ouvrages d'experts reconnus, qui abordent 14 thèmes de l'économie et répondent aux préoccupations des professionnels et des particuliers : efficacité professionnelle, construction, agroalimentaire, gestion des risques, management, qualité, développement durable et RSE, intelligence économique, relations et négociation internationales... Pour un public plus averti, AFNOR Editions publie des recueils (44 en 2013, formats livre et CD) qui réunissent un ensemble de normes volontaires et réglementations sur des thématiques sectorielles ou d'actualité. L'association AFNOR et ses filiales constituent un groupe international au service de l'intérêt général et du développement économique. Il conçoit et déploie des solutions fondées sur les normes, sources de progrès et de confiance. www.afnor.org .

.Annexe N° 4: Les normes ISO de qualité du lait en poudre .

** NF EN ISO 8968-1 (avril 2014) Lait et produits laitiers - Détermination de la teneur en azote - Partie 1 : méthode Kjeldahl et calcul de protéine brute,

** NF ISO 6731 (janvier 2011) Lait, crème et lait concentré non sucré - Détermination de la matière sèche (Méthode de référence),

**NF ISO 7238 (août 2008) Beurre - Détermination du pH de la phase aqueuse - Méthode potentiométrique,

** NF ISO 2962 (novembre 2010) Fromages et fromages fondus - Détermination de la teneur en phosphore total - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire,

** NF EN ISO 11816-1 (décembre 2013) Lait et produits laitiers - Détermination de l'activité de la phosphatase alcaline - Partie 1 : méthode fluorimétrique pour le lait et les boissons à base de lait,

** NF EN ISO 13366-1 (avril 2008) Lait - Dénombrement des cellules somatiques - Partie 1 : méthode au microscope (Méthode de référence),

**NF EN ISO 6785 (avril 2008) Lait et produits laitiers - Recherche de Salmonella spp.

Annexe N° 05: Normes standard- reference – appareiller XRF/EPSILON

MILK POWDER	As	4.85 µg/kg	4.53-5.17	60/5/ 25 g	A-11
Ca	12.9	g/kg	12.1-13.7		
Cd	1.7	µg/kg	1.2-2.2		
Cl	9.08	g/kg	7.34-10.82		
Co	4.5	µg/kg	3.7-5.3		
Cr	17.7	µg/kg	13.7-21.7		
Cu	378	µg/kg	354-402		
Fe	3.65	mg/kg	2.89-4.41		
Hg	3.2	µg/kg	2.2-4.2		
I	87	µg/kg	78-96		
K	17.2	g/kg	16.2-18.2		
Mg	1.10	g/kg	1.02-1.18		
Mn	257	µg/kg	248-266		
Mo	92	µg/kg	82-103		
Na	4.42	g/kg	4.09-4.75		
P	9.10	g/kg	8.08-10.1		
Pb	54	µg/kg	29-79		
Rb	30.8	mg/kg	24.5-37.1		
Se	33.9	µg/kg	26.7-41.1		
Zn	38.9	mg/kg	36.6-41.2		

