

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences

Département de physique

Laboratoire CRNA

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : **Physique des rayonnements**

Thème :

**Optimisation des paramètres d'excitation et des mesures de la
technique de fluorescence X a dispersion d'énergie (ED-XRF) pour le
dosage des éléments majeurs, mineurs de traces dans des
échantillons du sol**

Présenté par :

Tamache Rania et Aichouba Nesrine

Soutenu le 28 septembre 2022, devant le Jury :

Dr. MOUZALi Aziz	MCB	UB-1	Président
Dr. CHEKIRINE Mamoun	MCB	UB-1	Examineur
Dr. AZBOUCHE Ahmed	Chercheur Senior	CRNA	Encadreur
Mme. BENAROUS Samiha	Doctorante	UB-1	Co- Encadreur
Mr. ARABI Azzedine	Ingénieur spécialisé	CRNA	Invité

Année universitaire : 2021–2022

REMERCIEMENTS

*Tout d'abord, on tient à remercier **DIEU** le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail en ces moments difficiles.*

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude en premier lieu, à notre promoteur **Mr AZBOUCHE Ahmed**, chercheur au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour son accompagnement tout au long de la période de notre stage, pour son aide et tous ses efforts. Merci de nous avoir donné du courage et de la motivation.

Nos chaleureux remerciements vont en second lieu, à notre Co-Promoteur **Mme BENAROUS Samiha** doctorante en physique de l'Université de Blida 1 Saad Dahleb, pour son écoute et ses conseils, qui nous ont été toujours utiles.

Nos remerciements A **Mr ARABI Azeddine** pour ses conseils pratiques et son savoir-faire, ainsi qu'à tout le personnel du laboratoire, sans oublier **Me MELZI Zahida**.

Nous Remercions **Mr. MOUZALI AZIZ** qui nous a fait l'honneur de présider ce jury de mémoire ainsi que **Mr. CHIKIRINE Mamoun** en qualité d'examineur. Merci pour le temps que vous avez consacré à évaluer notre travail et inscrire vos remarques constructives.

Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à **mes parents** pour leur support moral, **mes sœurs** et mes proches et mes amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ce master.

DEDICACES

Je dédie ce mémoire :

Mon grand-père (BABA) et Ma grand-mère (AYI) Que DIEU vous procure bonne santé et longue vie.

Mon grand-père (baba sidou) et Ma grand-mère (Mani) rebiyre hamhoum

A mon idole, mon soutien celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir ;

A toi mon père, papa Rabah je t'aime

A tout la famille TAMACHE

A la femme de ma vie, la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ;

A toi ma mère, Maman Karima je t'adore

A tout la famille GUERROUDJ

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, à celle qui m'a donné le courage et la volonté pour arriver à mon but ;

A mon fiancé MOUNIR

A tous la famille Meghari

A mes sœurs NOUR EL HOUDA, YOUSRA, LINA Mon grand amour, Que dieu illumine tout votre parcours.

A mes chers amis pour leurs aides et conseils dans les moments difficiles et pour tous les moments agréables que nous avons passés ensemble.

A tous mes collègues de promotion M2 physique des rayonnements Enfin, à tous ceux que j'ai oubliés et qui mes sont chers.

Rania
Rania

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à ces personnes qui étaient toujours là :

À mon père et ma Mère qui m'ont soutenue tout au long dans mon cursus d'études, puisse Dieu leur accorder santé, bonheur, prospérité et longue vie.

À mes très chères sœurs Khadidja, Ryma, Ithem pour leurs encouragements et leurs présences à mes côtés durant toutes les étapes de ce travail.

À ma grand-mère qui m'a accompagnée par ses prières, sa douceur, puisse DIEU lui prêter longue vie.

À mes grand-pères paternel et maternel, puisse DIEU leur prêter longue vie et beaucoup de santé et de bonheur.

À mes familles Fichouba et Adem

À mes cher (e)s ami (e)s pour leurs aides et conseils dans les moments difficiles et pour tous les moments agréables que nous avons passés ensemble.

*À mon binôme **Rania** et toutes mes amies merci pour tout le temps que nous avons passé ensemble à partager un moment aigre-doux.*

À tous ceux que j'aime.

Nesrine

Résumé

L'objectif de ce travail est l'optimisation des paramètres d'irradiation à savoir l'énergie d'excitation, le courant du faisceau et les paramètres de mesures tel que le temps de collection et l'utilisation des filtres de différente nature et épaisseurs pour l'amélioration de la sensibilité de la méthode.

Le choix de l'énergie et l'intensité des photons d'excitation permettent d'améliorer le rendement de fluorescence des éléments de traces et la réduction des phénomènes d'empilement due à la forte émission des rayons X des éléments majeurs composant l'échantillon.

Après l'optimisation des paramètres d'irradiation et de mesures, la deuxième partie du mémoire est réservée à l'application dédiée à l'analyse des échantillons de sols prélevés dans un bassin versant d'Oued El Fodda wilaya de Chlef.

Six échantillons ont été prélevés dans différents points d'échantillonnage. Ils ont été ensuite prétraités et préparés pour être analysés par la technique ED-XRF. L'analyse et le traitement ont été effectués avec le logiciel WinTrace installé sur un PC permet de gérer l'équipement ED-XRF, fabriqué par thermo Fisher.

Les résultats obtenus ont permis l'amélioration d'une base de données utilisée pour la quantification de la distribution des éléments majeurs, mineurs et de trace pour l'étude de la lutte contre la désertification.

Mots clés : ED-XRF ; Paramètres d'irradiations ; paramètres de mesures ; analyse qualitative et quantitative des échantillons de sols ; distribution des éléments majeurs, mineurs et de traces.

Abstract

The objective of this work is to optimize the irradiation parameters, namely the excitation energy, beam current and measurement parameters such as collection time and the use of filters of different types and thicknesses to improve the sensitivity of the method .

The choice of energy and the intensity of the excitation photons make it possible to improve the fluorescence efficiency of the trace elements and the reduction of the stacking phenomena due to the strong emission of X-rays of the major elements composing the sample.

After the optimization of the irradiation and measurement parameters, the second part of the memory is reserved for the application dedicated to the analysis of soil samples taken in a catchment basin of Oued El Fodda wilaya de Chlef.

Six samples were taken at different sampling points. They were then pre-treated and prepared for analysis by the ED-XRF technique. The analysis and processing were carried out with the WinTrace software installed on a PC to manage the ED-XRF equipment, manufactured by thermo Fisher .

The results obtained have enabled the improvement of a database used to quantify the distribution of major, minor and trace elements for the study of the fight against desertification.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحسين معاملات التشعيع وهي طاقة الإثارة وتيار الحزمة ومعلمات القياس مثل زمن التجميع واستخدام مرشحات ذات طبيعة وسمك مختلفة لتحسين حساسية الطريقة.

يجعل اختيار الطاقة وشدة فوتونات الإثارة من الممكن تحسين عائد التألق للعناصر النزرة وتقليل ظاهرة التراص بسبب الانبعاث القوي للأشعة السينية من العناصر الرئيسية المكونة للعينة.

بعد تحسين معاملات التشعيع والقياس، تم حجز الجزء الثاني من الرسالة للتطبيق المخصص لتحليل عينات التربة المأخوذة من مستجمعات المياه بولاية واد الفودة في الشلف.

تم أخذ ست عينات من نقاط أخذ عينات مختلفة. ثم تمت معالجتها مسبقاً وإعدادها للتحليل باستخدام تقنية ED-XRF. تم إجراء التحليل والمعالجة باستخدام برنامج WinTrace المثبت على جهاز كمبيوتر مستخدم لإدارة معدات ED-XRF ، المصنعة بواسطة Thermo Fisher.

أتاحت النتائج التي تم الحصول عليها تحسين قاعدة البيانات المستخدمة في القياس الكمي لتوزيع العناصر الرئيسية والثانوية والنزرة لدراسة مكافحة التصحر.

Sommaire

Sommaire

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des figures.....	10
Liste des tableaux.....	11
Introduction Générale :.....	13
Chapitre I : synthèse bibliographique	15
Introduction	16
1 Base physique.....	16
1.1 Propriété des photons.....	16
1.2 Rayonnement électromagnétique	16
2 Interaction des rayonnements avec la matière :	16
2.1 Diffusion élastique (Diffusion Rayleigh-Thomson) :.....	16
2.2 L'effet photo-électrique :	17
2.2.1 L'excitation électronique :.....	18
2.2.2 La désexcitation :.....	18
2.3 Effet de Compton :	18
2.4 Effet de création de paires électron-positron :.....	21
3 Interaction des électrons avec la matière	21
3.1 L'ionisation et l'excitation :	21
3.2 Le rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) :	22
4 Les Rayons x	22
4.1 La nature du rayon X :	22
5 La production des rayons X :	23
6 Les composants d'un tube à rayons X.....	24
6.1 L'ampoule :.....	24
6.2 La cathode :	25
6.3 L'anode :	25
7 Spectre des rayons X :	25
7.1 Spectre continu :	25
7.2 Spectre des raies :	26
8 Technique d'analyse ED-XRF :	27
9 Caractéristique de la technique	27
9.1 Limite de détection	27

9.2	Le bruit de fond	28
9.3	Effet de matrice :	28
10	Analyse qualitative et quantitative	28
10.1	Analyse qualitative :	28
10.2	Analyse quantitative :	29
11	Les méthodes de standard :	29
11.1	Méthode des standards externes.....	29
11.2	Méthode du standard interne :	30
12	Application a l'analyse dans le sol :	30
12.1	Définition :	30
12.2	Composition du sol :	31
Chapitre II : Matériels et Méthodes		32
Introduction.....		33
1	Présentation de la zone d'étude	33
2	Prélèvement et échantillonnages.....	34
2.1	Carottage	34
2.2	Echantillonnage	34
2.3	Préparation des échantillon	35
3	Dispositif expérimental ED-XRF.....	37
3.1	Tube à rayon X.....	39
3.2	Porte échantillons	39
3.3	Filtre.....	39
3.4	Détecteur.....	39
3.5	Logiciel WinTrace	39
4	Analyse des échantillons par ED-XRF	40
4.1	Calibration en énergie	40
4.2	Mesure de la résolution du détecteur.....	42
Chapitre III : Résultats et Discussions.....		44
Introduction.....		45
1	Analyse qualitative	45
1.1	Choix des paramètres expérimentaux	45
2	Analyse quantitative.....	51
2.1	Condition LowZa.....	52
2.2	Condition MidZa et MidZc.....	52

2.3	Condition MidZc et High Za	53
3	Distribution des éléments	53
3.1	Distribution des éléments majeurs	54
3.2	Distribution des éléments mineurs	55
3.3	Distribution des éléments de trace	56
4	Discussion des résultats :	56
4.1	Variation des filtres :	56
4.2	Variation de Tension	57
4.3	Variation du courant :	58
	Conclusion	60
	Références bibliographique :	62
	Annexe.....	64

Liste des figures

Figure 1.1:diffusion Rayleigh-Thomson.....	17
Figure 1. 2:Effet photo-électrique	17
Figure 1. 3:Schéma simplifié du phénomène d'ionisation d'un atome par effet photoélectrique	18
Figure 1. 4:Schéma représentatif de la désexcitation par émission fluorescente	18
Figure 1. 5:l'effet Compton	19
Figure 1.6:Création d'une paire électron-positron (e-, e+).....	21
Figure 1.7:Phénomène d'ionisation	21
Figure 1.8:Phénomène d'excitation	22
Figure 1.9: Phénomène de freinage.....	22
Figure 1. 10: caractéristique des différentes ondes électromagnétiques.	23
Figure 1.11: Tube à rayon X [13].	24
Figure 1.12:l'ampoule à rayon x.....	24
Figure 1. 13:(a) cathode à deux filaments (b) l'effet thermo-ionique	25
Figure 1. 14:Allure générale d'un spectre continu de rayons X	26
Figure 1. 15:transitions radiatives pour la production des rayons X caractéristiques [10].	26
Figure 1. 16: Spectre continu avec des raies caractéristiques de rayons X en fonction de l'énergie [10].	27
Figure 2.1:Oued El-fodda –W-chlef	33
Figure 2. 2:Carottage	34
Figure 2. 3:Distribution des points	35
Figure 2. 4:Séchage à l'étuve.....	36
Figure 2. 5: (a)Broyage, (b) Tamisage.....	36
Figure 2. 6:Balance	36
Figure 2. 7:Les six échantillons	37
Figure 2. 8: Le standard (2706).....	37
Figure 2. 9: Le placement d'échantillons.....	38
Figure 2. 10: Illustration du principe de détection.....	38
Figure 2. 11: Calibration en cuivre	40
Figure 2. 12: Droite de calibration de la chaîne ED-XRF.....	41
Figure 2. 13: Spectre de la raie $K\alpha$ et $K\beta$ du cuivre.....	43
Figure3. 1: Ce spectre représente la première région sans filtre.....	46
Figure3. 2 : Ce spectre représente la deuxième région avec filtre Carbone thin	47
Figure3. 3: Ce spectre représente la troisième région avec filtre Palladium Thin	48
Figure3. 4: Ce spectre représente la quatrième région avec filtre de Palladium Thick	49
Figure3. 5:Ce spectre représente la cinquième région avec filtre de Cuivre	50
Figure3. 6:Concentration des éléments majeurs présents dans les six échantillons.....	55
Figure3. 7:Concentration des éléments mineurs présents dans les six échantillons.....	55
Figure3. 8:Concentration des éléments de trace présents dans les six échantillons	56

Liste des tableaux

Tableau 1:les conditions dans six échantillons.....	35
Tableau 2: l'énergie $K\alpha$ et $L\alpha$ des éléments inconnus.....	42
Tableau 3:Tableau des paramètres de mesure et d'excitation.....	45
Tableau 4:Concentration des éléments obtenus par la condition LowZa (avec et sans filtre)	52
Tableau 5:Concentration des éléments présents les conditions MidZa et MidZc	52
Tableau 6:Concentration des éléments présents les conditions MidZc et High Za	53
Tableau 7:Concentration des éléments présents dans les six échantillons	54

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale :

Bien qu'il existe différentes explorations du rayonnement X dans le dernier quart du XIXe siècle, ce sont les travaux de Wilhelm Röntgen qui ont vraiment porté leurs propriétés à l'attention des scientifiques avec un découvert des rayons x en 1895. Röntgen a ensuite reçu le prix Nobel pour son travail, et dans de nombreuses langues, les rayons X portent encore son nom [1]. Les études de Röntgen à la fin du XIXe et au début du XXe siècle ont rapidement établi la nature pénétrante des rayons X et le potentiel de l'imagerie médicale a rapidement été réalisé. Cependant, l'interaction des rayons X avec la matière est plus complexe que le simple « passage ». En atteignant le matériau, certains des rayons X seront absorbés et d'autres diffusés si aucun processus ne se produit, les rayons X seront transmis à travers le matériau. Lorsque l'absorption se produit, les rayons X interagissent avec le matériau au niveau atomique et peuvent provoquer une fluorescence subséquente c'est cette fluorescence X qui constitue la base de la spectroscopie XRF.

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse multi-élémentaire globale, rapide et non destructive, permettant d'identifier et de déterminer des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des échantillons très variés : minéraux, céramique, ciments, métaux, huiles, eau verres. Les systèmes de spectromètre sont généralement divisés en deux groupes principaux : les systèmes à dispersion d'énergie (ED-XRF) et les systèmes à dispersion de longueur d'onde (WD-XRF). Les éléments pouvant être analysés et leurs niveaux de détection dépendent principalement du système de spectromètre utilisé la gamme élémentaire pour ED-XRF va du sodium à l'uranium (Na à U) pour WD-XRF il est encore plus large, du béryllium à l'uranium (Be à U) la plage de concentration va des niveaux (inférieurs) ppm à 100%. D'une manière générale, les éléments à numéro atomique élevé ont atteint les meilleures limites de détection que les éléments plus légers. Le concept de base de tous les spectromètres est constitué des éléments suivants : une source de rayonnement, un échantillon et un système de détection. Le principe de fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF) est basé sur la détection des rayons X émis par les éléments lors de l'excitation de l'échantillon par des photons, délivrés par un tube à rayon X ou une source d'excitation [2].

Introduction Générale

L'objectif de ce travail est d'optimiser les paramètres d'irradiation et de mesure de la technique ED-XRF pour le dosage des éléments majeurs, mineurs, trace dans des échantillons de sol pour le contrôle environnemental, Ce mémoire comporte trois chapitres :

- Le premier chapitre concerne les généralités sur les interactions photon-matière avec une étude de la technique de fluorescence (ED- XRF) en détaillant le principe, les caractéristiques, et les limites de la technique, le principe de production des rayons X, et Les composants d'un tube à rayon x.
- Le deuxième chapitre traite d'une part, la présentation de la zone d'étude et d'autre part, l'échantillonnage et la préparation des échantillons, condition d'irradiation, dispositif expérimental ED-XRF et l'analyse de l'échantillon par ED-XRF.
- Finalement, un dernier chapitre comportera une discussion prenant en compte l'ensemble des résultats et des interprétations.

Ce travail sera achevé par une conclusion générale.

Chapitre I : synthèse bibliographique

Chapitre I : synthèse bibliographique

Introduction

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une méthode analytique qui permet de déterminer la composition chimique de toutes sortes d'échantillons qui peuvent être solides (pastille, poudre), liquides. La méthode est multi élémentaire, rapide et très sensible. Le domaine d'application est très large, elle comprend la métallurgie, le ciment, le pétrole, les polymères, les plastiques, les produits pharmaceutiques. Les systèmes spectroscopiques sont généralement divisés en 2 groupes principaux :(1) les systèmes de dispersion d'énergie (ED-XRF), (2) les systèmes de dispersion de longueur d'onde (WD-XRF). Dans ce travail, Nous allons aborder les concepts de base du fonctionnement de l'analyse par énergie dispersive de fluorescence des rayons X (ED-XRF) ainsi que les différentes interactions entre photons et la matière engendrant l'émission de rayon X.

1 Base physique

1.1 Propriété des photons

Il s'agit d'un rayonnement des photons sans masse et sans charge, signalées comme ayant une faible ionisation, et sont associées à un rayonnement électromagnétique.

1.2 Rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique est présent sous de nombreuses formes dont : rayon x, rayon gamma sont de même nature, mais sont produits différemment ; les rayons X sont produits par des transitions électronique entre orbites atomiques alors que les rayons gamma sont produits lors de la désintégration radioactive des noyaux ou d'autres processus nucléaire [3].

2 Interaction des rayonnements avec la matière :

Les interactions rayonnement-matière (interactions lumière-matière) décrivent, dans le cadre de la mécanique quantique, les effets d'un rayonnement sur un atome. Le terme « rayonnement » est à prendre dans son sens quantique :

Rayonnement électromagnétique (rayon X, rayon gamma)

Particule (électron, neutron, rayonnement alpha).

Les différentes interactions qui peuvent se produire sont la diffusion Rayleigh-Thomson, la diffusion Compton, l'effet photoélectrique et la création de paires.

2.1 Diffusion élastique (Diffusion Rayleigh-Thomson) :

La diffusion de Rayleigh se produit à la suite d'une interaction entre un photon entrant et un électron, dont l'énergie de liaison est nettement supérieure à celle du photon entrant. C'est un

Chapitre I : synthèse bibliographique

processus dans lequel le photon incident d'énergie $h\nu_0$ subit une diffusion élastique dont l'énergie cinétique des particules et la fréquence des photons restent inchangées [2].

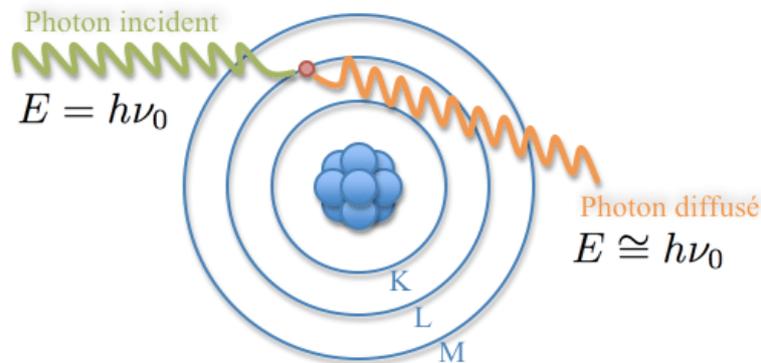


Figure 1.1:diffusion Rayleigh-Thomson

2.2 L'effet photo-électrique :

Dans l'effet photoélectrique, le photon qui interagit avec un électron atomique lui cède totalement son énergie. L'ionisation de la matière par des photons porte le nom d'effet photo-électrique, et a été découvert par Heinrich Rudolf Hertz en 1857 [4]. L'électron cible quitte sa couche avec une énergie cinétique donnée par la relation (1).

$$Te = h\nu - W \quad (1)$$

Te : énergie cinétique de l'électron.

$h\nu$: énergie du photon incident

W : énergie de liaison de l'électron

L'effet photoélectrique peut produire deux phénomènes principaux : l'excitation et la désexcitation des électrons.

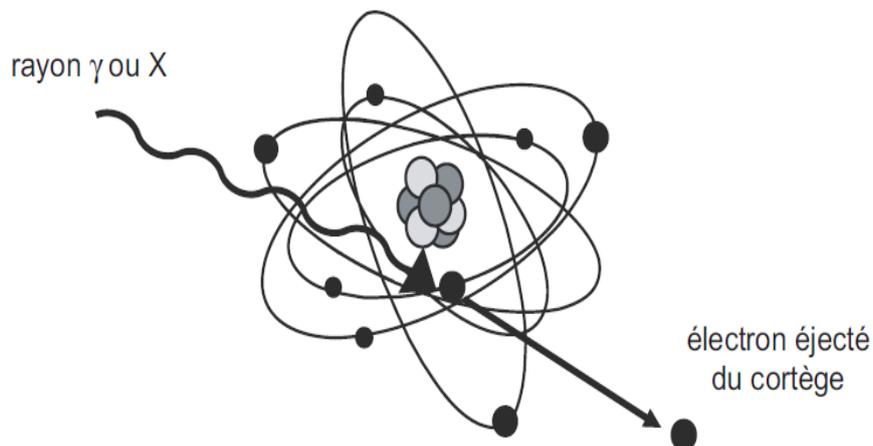


Figure 1. 2:Effet photo-électrique

Chapitre I : synthèse bibliographique

2.2.1 L'excitation électronique :

Dans un atome, les électrons sont répartis dans des couches. Plus la couche est proche du noyau, plus l'énergie de liaison noyau-électron est grande. Du fait de leur énergie importante, les photons X vont arracher des électrons situés au cœur des atomes, près du noyau ; l'atome se retrouve donc ionisé. L'ionisation par effet photoélectrique est représentée à la figure 1.3 [5].

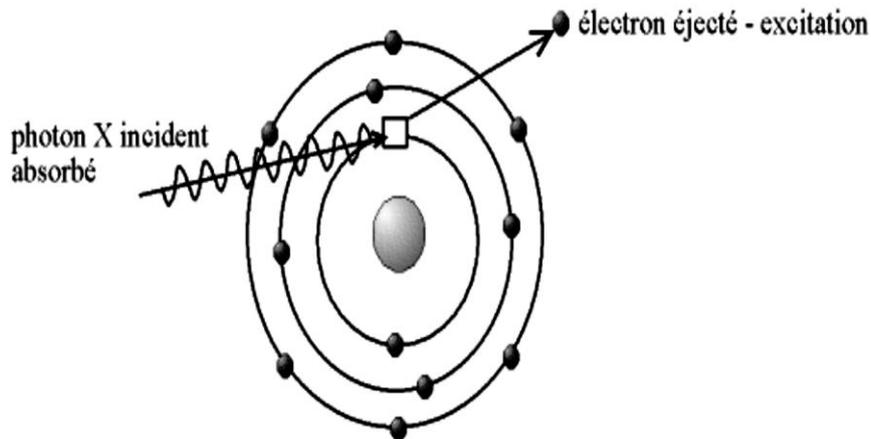


Figure 1. 3:Schéma simplifié du phénomène d'ionisation d'un atome par effet photoélectrique

2.2.2 La désexcitation :

Le photoélectron en mouvement perd son énergie à cause du phénomène d'ionisation du milieu. Le résultat de la réaction à effet photoélectrique est la réorganisation atomique par un électron de la couche externe pour remplir le vide créé sur la couche interne, l'énergie de réarrangement est libérée sous la forme de photon x (Figure1.4).

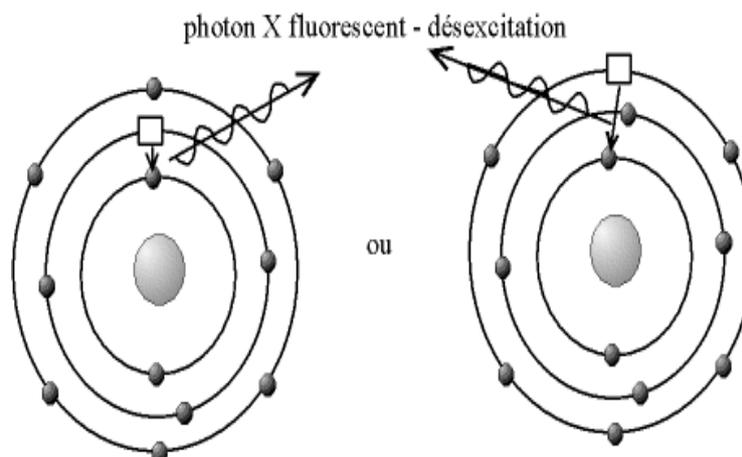


Figure 1. 4:Schéma représentatif de la désexcitation par émission fluorescente

2.3 Effet de Compton :

Le photon incident interagit avec un électron, mais cet électron a une énergie de liaison beaucoup plus faible que celui impliqué dans l'effet photoélectrique. Ainsi, la diffusion Compton concerne l'électron libre. L'électron cible est éjecté dans une certaine direction : c'est un électron

Chapitre I : synthèse bibliographique

Compton. Quant au photon incident, il est diffusé dans une direction qui fait un certain angle avec la direction de l'électron Compton. Lorsque l'énergie du photon incident augmente, l'importance de l'énergie portée par l'électron Compton augmente par rapport à la puissance du photon diffusé (Figure 1.5) [6].

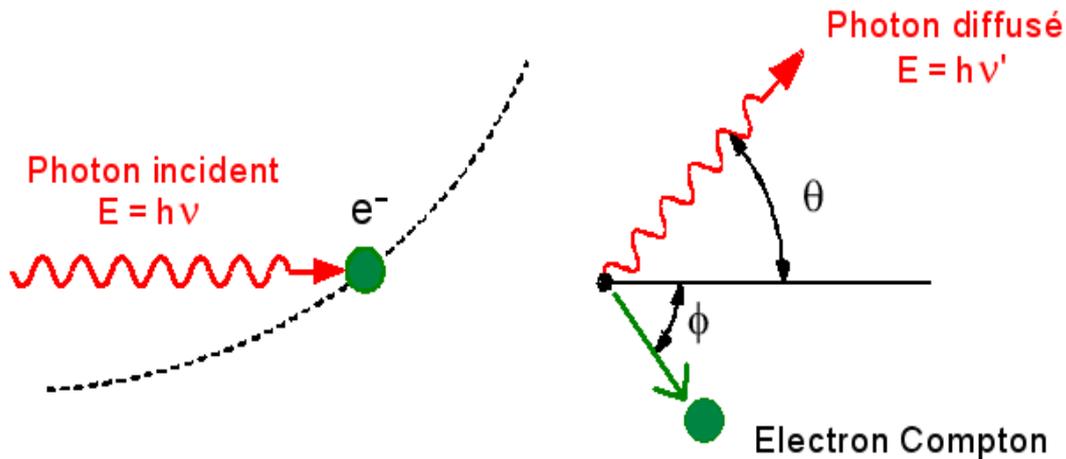


Figure 1. 5: l'effet Compton

Lors de la collision entre le photon et l'électron, il y a conservation de la quantité de mouvement et conservation de l'énergie.

La conservation de la quantité de mouvement : $\sum \mathbf{P}_i = \sum \mathbf{P}_f$

$$P_{ei}^{\rightarrow} + P_{pi}^{\rightarrow} = P_{ef}^{\rightarrow} + P_{pf}^{\rightarrow}$$

$$0^{\rightarrow} + P_1^{\rightarrow} = P_e^{\rightarrow} + P_2^{\rightarrow}$$

La projection selon l'axe x et y :

$$P_2 \cos(\theta) + P_e \cos(\varphi) = P_1 \quad (2)$$

$$P_2 \sin(\theta) - P_e \sin(\varphi) = 0 \quad (3)$$

$$P_e^2 = P_1^2 - 2 P_1 P_2 \cos(\theta) + P_2^2 \quad (4)$$

La conservation de l'énergie : $\sum \mathbf{E}_i = \sum \mathbf{E}_f$

$$E_{\gamma} + m_0 c^2 = E_{\gamma}' + E_e \quad , \quad E_{\gamma} = P_1 c \quad , \quad E_{\gamma}' = P_2 c$$

Chapitre I : synthèse bibliographique

$$P_1 C + m_0 c^2 = P_2 C + E_e, \quad E_e : \text{energie de l'électron}, \quad E_e^2 = P_e^2 c^2 + m_e^2 c^4 \quad (5)$$

$$P_e^2 = (P_1 - P_2)^2 + 2m_e c (P_1 - P_2) \quad (6)$$

On soustrait les deux équations (4) et (6)

$$P_1 - P_2 = \frac{P_1 P_2}{m_e c} (1 - \cos(\theta)) \quad (7)$$

On remplace $P_1 = \frac{h}{\lambda}$ ET $P_2 = \frac{h}{\lambda'}$ dans l'équation (7).

$$\frac{h}{\lambda} - \frac{h}{\lambda'} = \frac{\left(\frac{h}{\lambda}\right)\left(\frac{h}{\lambda'}\right)}{m_0 c} (1 - \cos(\theta)) \quad (8)$$

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'} = \frac{h}{m_0 c \lambda \lambda'} (1 - \cos(\theta)) \quad (9)$$

On multiplier par $\lambda \lambda'$.

$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos(\theta)) \quad (10)$$

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{1}{\lambda} + \frac{h}{m_0 c^2} (1 - \cos(\theta)) \quad (11)$$

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \alpha(1 - \cos(\theta))} \quad (12)$$

Où :

h : est la constante de Planck

$$\alpha = \frac{h\nu}{m_e c^2}$$

θ : est l'angle de diffusion

m_e : la masse d'électron $m = 9.1.10^{-28}$ g

C : la vitesse de la lumière $= 3. 10^8$ m/s

L'énergie cinétique transférée à l'électron Compton (T_e) est:

$$T_e = \frac{\frac{(h\nu)^2}{m_e c^2} (1 - \cos(\theta))}{1 + \frac{h\nu}{m_e c^2} (1 - \cos(\theta))} \quad (13)$$

Chapitre I : synthèse bibliographique

2.4 Effet de création de paires électron-positron :

L'effet de matérialisation des photons en un couple électron-positrons se produit à une énergie du photon élevée ($E > 2m_0c^2$). Le photon pénètre dans le champ Coulombien du noyau, et se matérialise sous forme d'une paire électron-positron (e^- , e^+), représenté à la figure 1.6 [7].

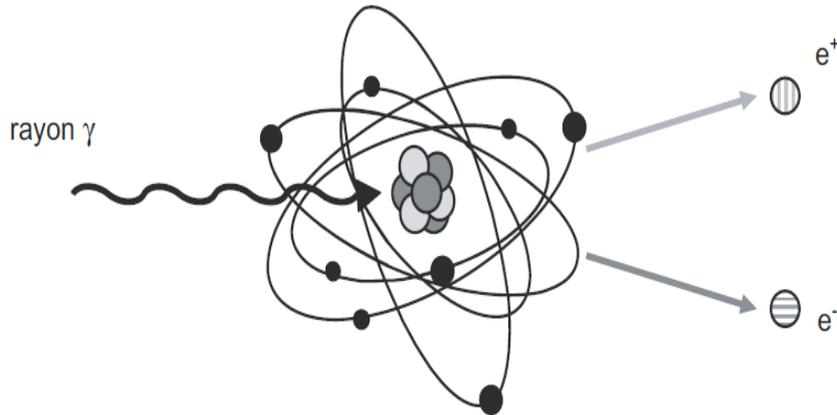


Figure 1.6:Création d'une paire électron-positron (e^- , e^+).

3 Interaction des électrons avec la matière

3.1 L'ionisation et l'excitation :

Les électrons interagissent de manière prépondérante avec les électrons des atomes constituant le milieu traversé.

Si l'énergie transférée par l'électron incident est supérieure à l'énergie de liaison d'un électron de l'atome cible, celui-ci est expulsé du cortège et il y a ionisation.

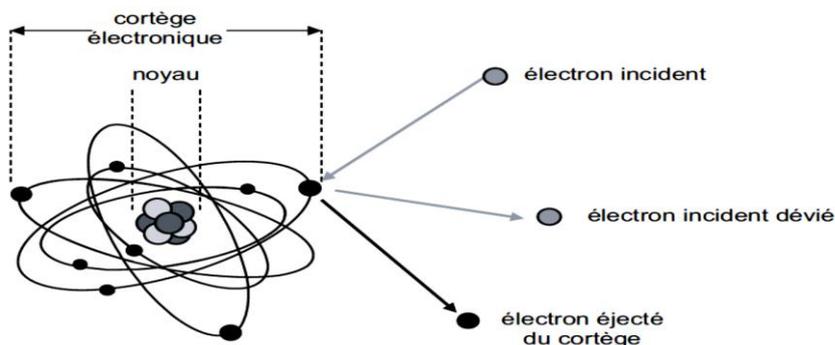


Figure 1.7:Phénomène d'ionisation

Si l'énergie transférée par l'électron incident est exactement égale à la différence entre les énergies de liaison de 2 couches électroniques de l'atome cible, un électron de cet atome saute sur une couche moins liée et il y a excitation [8].

Chapitre I : synthèse bibliographique

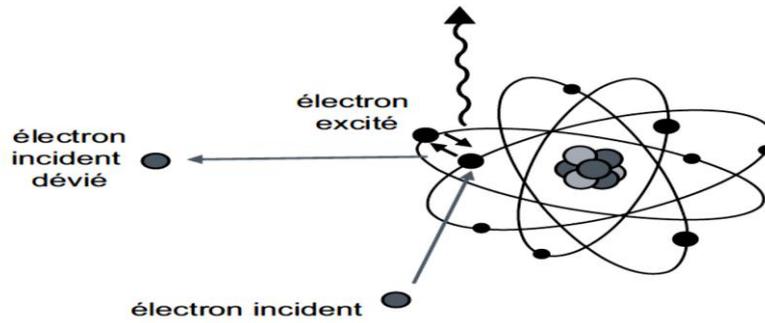


Figure 1.8: Phénomène d'excitation

3.2 Le rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) :

Plus rarement les électrons interagissent avec les noyaux des atomes constituant le milieu traversé. L'électron incident est dévié dans le champ coulombien de l'atome cible et ce changement de trajectoire s'accompagne de l'émission d'un rayonnement X appelé rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) [9].

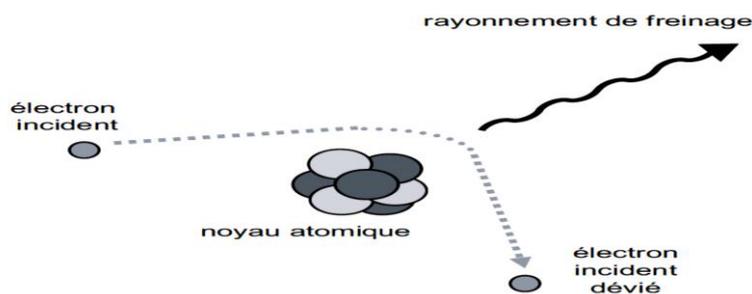


Figure 1.9: Phénomène de freinage.

4 Les Rayons x

4.1 La nature du rayon X :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dans la gamme d'énergie entre 100 eV et quelques centaines de KeV de très courte longueur d'onde, très énergétiques, donc très pénétrants [10]. C'est un rayonnement électromagnétique à haute fréquence (10^{16} Hz à 10^{19} Hz) constitué de photons caractérisés par une longueur d'onde comprise entre 10^{-11} m et 10^{-8} m.

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{c}{\nu} \quad (14)$$

Ils sont situés entre les rayons ultraviolets à longue longueur d'onde élevée et les rayons gammas à longueur d'onde courte. Il existe une correspondance entre l'énergie de ce rayonnement et la longueur d'onde définie par la formule suivante [11]:

Chapitre I : synthèse bibliographique

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} , \quad E(ev) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (15)$$

Avec :

h : la constante de Planck ($h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$).

λ : longueur d'onde (m).

c : vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).

e : la charge de l'électron (1.610^{-19} C)

ν : la fréquence du photon (S^{-1} ou Hz)

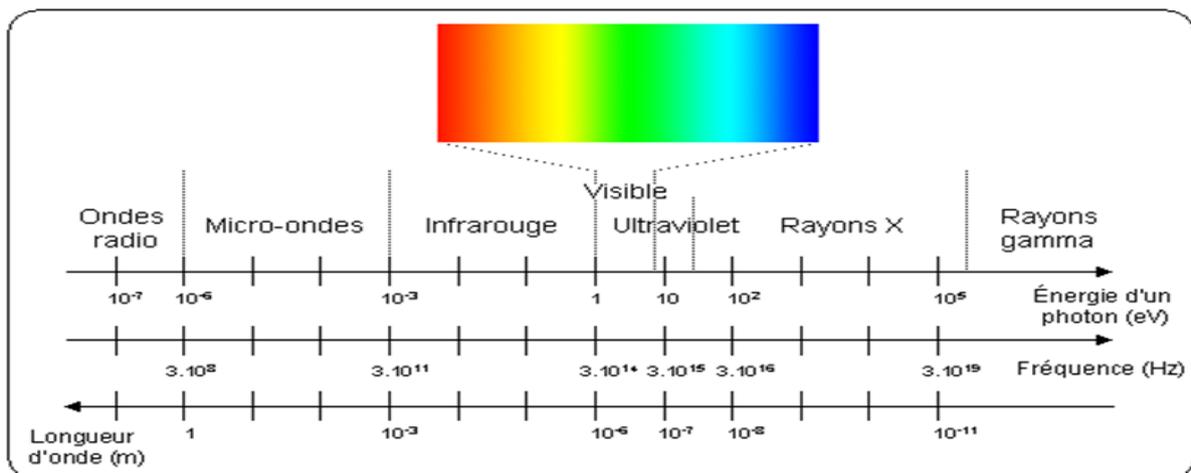


Figure 1. 10: caractéristique des différentes ondes électromagnétiques.

5 La production des rayons X :

La source usuelle des rayons X est le tube Coolidge, du nom de son inventeur en 1917. C'est un tube à vide comportant deux électrodes :

- Une cathode émettrice d'électrons
- Une anode, appelée encore < anticathode >

Le principe de production des rayons X est comme suit : Les électrons sont émis par un filament de tungstène (cathode) chauffé par un courant. Ils sont accélérés par une tension élevée puis focalisés sur l'anode, qui est une cible métallique, refroidie par l'eau. La source de tension est généralement un transformateur et donc le tube n'émet que pendant l'alternance où l'anode est positive. De plus, le tube est muni d'une fenêtre en béryllium dont la nature est telle qu'elle n'absorbe pas trop les rayons X émise. On emploie souvent comme métal : Rh, Cr, W, Mo, etc.... En raison de leur numéro atomique élevé ($Z > 74$) qui les rend plus efficaces pour la production des rayons X [12].

Chapitre I : synthèse bibliographique

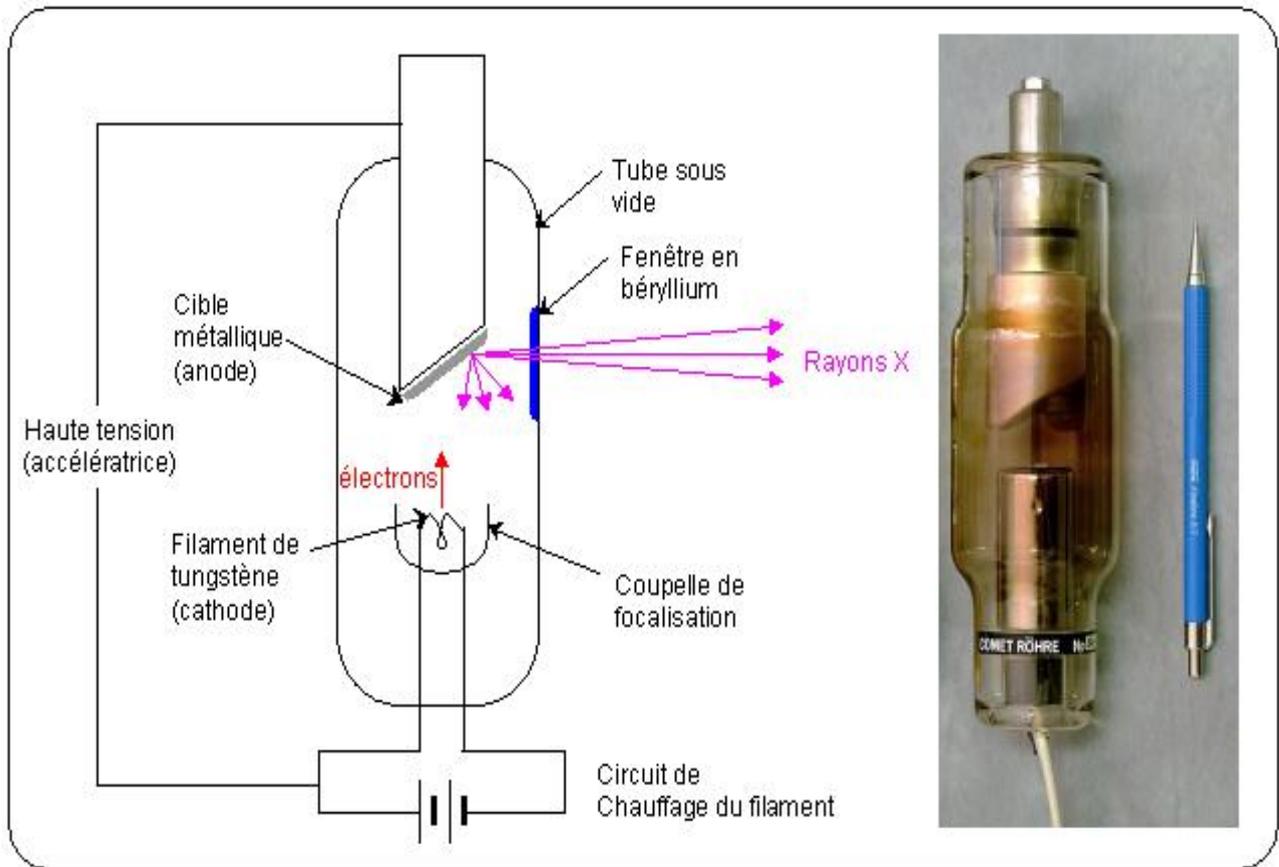


Figure 1.11: Tube à rayon X [13].

6 Les composants d'un tube à rayons X

6.1 L'ampoule :

Les rayons X sont émis à l'aide d'ampoules, les ampoules émettrices de rayons X sont constituées d'une anode et d'une cathode. Ces cathodes sont scellées sous vide dans une enceinte généralement faite de verre ou de céramique [14].



Figure 1.12: l'ampoule à rayon x

Chapitre I : synthèse bibliographique

6.2 La cathode :

Le pôle négatif d'un tube à rayons X est la cathode. La cathode et le filament sont utilisés de manière interchangeable. Outre le filament, qui est la source d'électrons du tube à rayons X, la cathode est chauffée (courant induit) à haute température pour permettre l'émission d'électrons après l'effet thermoionique entre la cathode et l'anode [14].

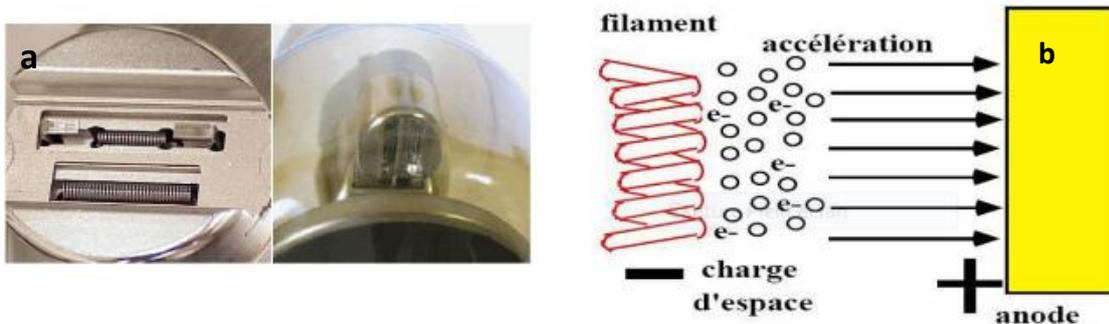


Figure 1. 13:(a) cathode à deux filaments (b) l'effet thermo-ionique

6.3 L'anode :

Une anode (ou anticathode) en métal pur (Cu, Fe, Ag...) recevant les électrons émis par le filament. Les électrons sont accélérés par une différence de potentiel de plusieurs dizaines de kV, obtenue en portant la cathode à un potentiel négatif [15].

7 Spectre des rayons X :

Le spectre de rayon X est composé d'un spectre continu et d'un spectre de raies

7.1 Spectre continu :

On suppose les électrons mono énergétiques (E_0) et unidirectionnels. En passant à proximité du noyau, l'électron subit une interaction coulombienne d'attraction. La trajectoire de l'électron est déviée ce qui entraîne une perte d'énergie cinétique, émise sous la forme d'un rayonnement électromagnétique dit du « freinage », ou « Bremsstrahlung ». Lorsque l'électron incident passe tout près du noyau, il est fortement freiné et dévié avec l'émission d'un photon dont l'énergie est égale à la perte d'énergie cinétique de l'électron Incident. si l'électron passe loin du noyau, il est peu dévié et freiné et le photon de freinage à une énergie faible [16]. L'énergie totale émise sous forme de photons peu énergétiques est supérieure à l'énergie totale émise sous forme de photons très énergétiques. L'énergie du photon de freinage varie de manière continue entre une valeur quasi nulle (faible déviation) et une valeur maximale égale à l'énergie cinétique de l'électron incident, ce

Chapitre I : synthèse bibliographique

qui correspond à l'arrêt complet de l'électron. Le spectre d'énergie des photons de freinage est un spectre continu.

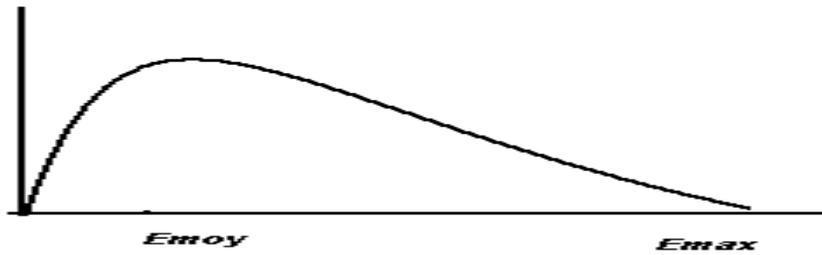


Figure 1. 14:Allure générale d'un spectre continu de rayons X

7.2 Spectre des raies :

Il est produit par l'interaction entre les électrons accélérés et les électrons de la cible. Lorsque l'énergie E_0 de l'électron incident est suffisante, ce dernier peut expulser un électron du cortège électronique des atomes de la cible si l'énergie de liaison de ces derniers est inférieure à E_0 . L'atome est alors excité et le retour à l'état fondamental se fait par réarrangement électronique : un électron périphérique par rapport à celui qui vient d'être éjecté comble la place vacante et cède son énergie au milieu ambiant sous forme de photons (dans le domaine X ou UV). Comme le déplacement de l'électron périphérique libère une nouvelle place devenue vacante, il s'ensuit un réarrangement de couches K, L [17].

En outre, Chaque transition électronique produit des raies (rayons X) dont la longueur d'onde dépend de la structure exacte de l'atome bombardée. La transition de la couche L vers la couche K produit des rayons X notés K_α , tandis que la transition de la couche M vers la couche K émet des rayons X notés K_β . Les rayons X caractéristiques ont une intensité beaucoup plus élevée que ceux produits par le spectre continu, et la raie K_α est plus intense que la raie K_β . La (figure 1.15) représente les transitions électroniques et niveaux d'énergie électronique dans un atome.

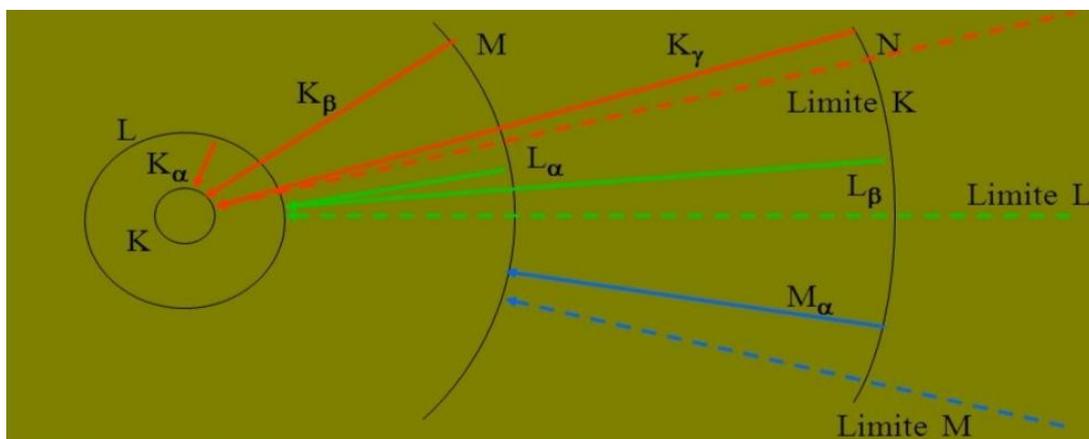


Figure 1. 15:transitions radiatives pour la production des rayons X caractéristiques [10].

Chapitre I : synthèse bibliographique

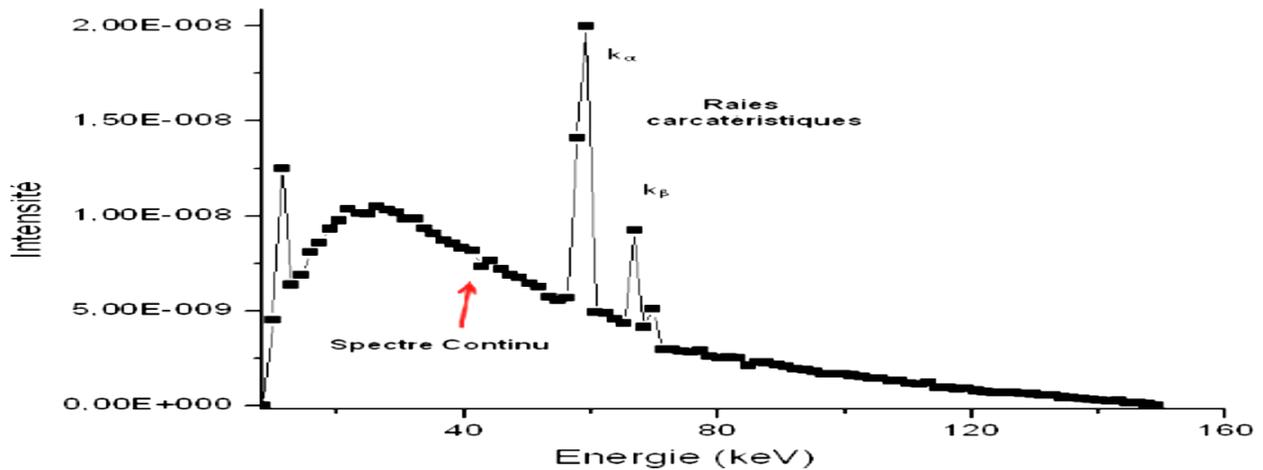


Figure 1. 16: Spectre continu avec des raies caractéristiques de rayons X en fonction de l'énergie [10].

8 Technique d'analyse ED-XRF :

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF) est une technique d'analyse chimique multi-élémentaire, non destructive, rapide et sensible qui permet l'analyse qualitative et quantitative de tous les éléments, allant du sodium à l'uranium dont le numéro atomique (11 à 92). Cependant cette technique peut doser d'autres éléments plus légers si on travaille dans une ambiance de vide ou d'hélium [20].

8.1 Principe

L'analyse par fluorescence X (XRF) est basée sur l'excitation d'un échantillon par faisceau de rayon X. Les rayons X pénètrent dans les couches profondes en excitant les atomes des éléments de l'échantillon. Lorsque les atomes excités se retournent à leur état fondamental, ils émettent des photons X de fluorescents avec des énergies caractéristiques de chaque élément de l'échantillon. Ces photons X sont détectés par un détecteur. Les impulsions délivrées par le détecteur seront traduites par un spectre [18].

9 Caractéristique de la technique

9.1 Limite de détection

La limite de détection dépend de la source d'excitation utilisée et des conditions expérimentales dans lesquels l'analyse est effectuée. Il est d'environ 10 ppm pour des éléments tels que (Zn, Cu, Pb) et peut atteindre 100 ppm et jusqu'à 500 ppm pour des éléments [19].

Chapitre I : synthèse bibliographique

9.2 Le bruit de fond

Le bruit de fond du spectre dans la XRF provient essentiellement de deux phénomènes :

- ✓ La diffusion de Rayleigh : l'échantillon se comporte comme une sorte de miroir qui renvoie le signal de la source vers le détecteur, sans modification d'énergie, elle est plus importante pour les échantillons lourds [20].
- ✓ L'effet Compton : le rayonnement de la source est diffusé par l'échantillon avec une perte d'énergie, elle est plus importante pour des échantillons légers [21]

9.3 Effet de matrice :

En fluorescence X, l'intensité d'une raie n'est pas proportionnelle à la concentration de l'élément : les autres atomes constituant l'échantillon modifient le signal, c'est ce que l'on appelle les effets de matrice. Les effets de matrice comprennent deux phénomènes :

- ✓ L'absorption des rayons X : les rayons X d'excitation sont absorbés par l'échantillon, c'est l'absorption primaire ; les rayons X fluorescents sont absorbés secondaire.
- ✓ L'élément peut subir une surexcitation ou les rayons X de fluorescence émis par l'atome cible peuvent exciter un atome voisin ; les atomes reçoivent donc des rayons X venant du tube et des rayons X venant d'autres atomes [22].

10 Analyse qualitative et quantitative

10.1 Analyse qualitative :

La mesure de l'énergie du rayonnement de fluorescence permet d'identifier les différents éléments constituant l'échantillon irradié [23]. Ces énergies sont données par la loi de Moseley :

$$E_{\min} = Rh(z - \sigma)^2 \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right] \quad (16)$$

Rh : la constante Rydberg

Z : le numéro atomique

σ : une constante d'écran de l'atome.

Chapitre I : synthèse bibliographique

10.2 Analyse quantitative :

L'intensité de la raie caractéristique d'un élément i présent dans l'échantillon 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 [24].

$$I_i = K \times C_i \quad (17)$$

Où :

K : la sensibilité du dispositif ED-XRF

C_i : la concentration d'un élément i

I_i : l'intensité d'un élément i

En réalité cette intensité est susceptible d'être modifiée par les effets de matrices (absorption de rayonnements X primaire et secondaire). Parmi les méthodes de corrections utilisées, nous pouvons citer la méthode standard externe, standard interne et paramètres fondamentaux.

11 Les méthodes de standard :

11.1 Méthode des standards externes

Elle consiste en l'utilisation des composés standards contenant des éléments identifiés, à des concentrations connues. L'irradiation des standards et des échantillons à analyser dans les mêmes conditions, permet le calcul des concentrations inconnues des éléments constituant l'échantillon. L'expression de la concentration de l'élément à doser dans l'échantillon devient :

$$C_x = C_{st} \times \frac{I_x}{I_{st}} \quad (18)$$

Où :

C_x : Concentration de l'élément dans l'échantillon.

C_{st} : Concentration de l'élément dans le standard.

I_x : Intensité de l'élément dans l'échantillon.

I_{st} : Intensité de l'élément dans le standard.

Chapitre I : synthèse bibliographique

L'erreur sur la concentration de l'élément dosé est donnée par la loi de la propagation de l'erreur selon la formule suivante [20] :

$$\sigma_{Cx} = C_x \sqrt{\left(\frac{\sigma_{Cst}}{Cst}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Ist}}{Ist}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Ix}}{Ix}\right)^2} \quad (19)$$

Où :

σ_{Cst} : L'erreur associée à la concentration d'élément du standard.

σ_{Ist} : L'erreur associée à l'intensité d'élément du standard.

σ_{Ix} : L'erreur associée à l'intensité de chaque élément dans l'échantillon.

11.2 Méthode du standard interne :

Cette méthode consiste à ajouter à l'échantillon un élément en proportion connue de telle manière qu'il n'interfère pas avec les éléments d'intérêt. Les concentrations des éléments présents sont calculées à partir des raies X en tenant compte des facteurs de sensibilité et d'absorption. De manière générale, la concentration d'un élément i est donnée par l'expression ci-dessous [20] :

$$\frac{I_x}{I_{st}} = \frac{\sigma_x \times \varepsilon_x \times C_x}{\sigma_{st} \times \varepsilon_{st} \times C_{st}} \quad (20)$$

Où :

σ_{st} : Section efficace de production des rayons X de l'élément standard.

σ_x : Section efficace de production des rayons X de l'élément recherché.

ε_{st} : Efficacité de détecteur pour l'énergie du rayon X caractéristique de l'élément standard.

ε_x : Efficacité de détecteur pour l'énergie du rayon X caractéristique de l'élément recherche.

12 Application a l'analyse dans le sol :

12.1 Définition :

Le sol est un milieu essentiel pour de nombreux êtres vivants, sa constitution joue un rôle considérable sur les propriétés physico-chimiques des sols. Pour étudier le sol, il faut connaître ces processus sa constitution en matière organique et élémentaire.

Chapitre I : synthèse bibliographique

12.2 Composition du sol :

Les sols comportent quatre principaux éléments :

- Des minéraux de différentes tailles
- Des matières organiques provenant de la décomposition des animaux et des végétaux
- De l'eau qui remplit les espaces vides
- De l'air qui remplit les espaces vides

L'utilisation d'un sol dépend de la quantité de chacun de ces éléments. Par exemple, un sol propice à l'agriculture doit contenir environ 45% de minéraux, 5% de matières organiques, 25% d'eau et 25% d'air. Les végétaux qui vivent dans des marécages ont besoin de plus d'eau et de moins d'air. Les sols utilisés comme matière première pour fabriquer des briques doivent être totalement exempt de matière organique.

CONSTITUANTS SOLIDES		CONSTITUANTS LIQUIDES	CONSTITUANTS GAZEUX
Constituants minéraux	Constituants organiques	= Solution du sol	= air du sol
Terre fine du sol: Argiles, limons fins, sable fins, sables grossiers.	Matière organique fraîche : -constituants de la tisse végétale cellulose - déjections animales et animaux morts	Eau du sol, Eléments solubles dissous : - substances organiques (acides organiques..) - ions dans l'eau du sol : Ca ⁺⁺ ,Mg ⁺⁺ ,K ⁺ , Na ⁺ ,NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻	Constituants de l'air : O₂, N₂, CO₂ Gaz issus de l'activité des animaux du sols et des processus de décomposition : CO₂, H₂, CH₄,...
Eléments grossiers : Graviers, Pierres, Blocs	Matières humiques : matières organiques transformées	/	/

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Introduction

Les analyses de sol jouent un rôle important en production végétale ainsi que dans la gestion des éléments nutritifs. Dans ce chapitre nous présentons le mode de prélèvement et de préparation des échantillons de sol, pour déterminer la concentration des éléments majeures, mineurs et traces dans un sol. Toute la manipulation a été réalisée au sein du laboratoire de CRNA. Le matériel utilisé et la méthode suivie seront détaillés dans ce chapitre.

1 Présentation de la zone d'étude

Chlef est une ville située au nord-ouest de l'Etat algérien, à 200 km (jusqu'à 300 km) à l'ouest de la capitale, et est défini par la mer Méditerranée du côté nord, de la partie sud la ville de tissemsilt, du côté oriental des villes de Tipaza et Ain el Defla. La ville de chlef est caractérisée comme une zone agricole fertile où les champs et les terres agricoles abondent ; En raison de son climat, qui est dominé par l'humidité élevée de la région du nord, la région méridionale a un temps, froid d'hiver et la chaleur d'été, aide à cultiver des arbres et des plantes variées.

Oued Fodda est une ville de la wilaya de Chlef en Algérie, elle est située à 20 km à l'est du chlef lieu de la wilaya, Oued fodda surnommée la Vallée d'Argent Elle se caractérise par sa nature verdoyante et son grand barrage situé dans les monts Wancharis. Elle a été nommée par ce nom en rapport avec la vallée qui la traverse, et selon les comptes, il y avait d'énormes rochers d'argent dans la vallée.

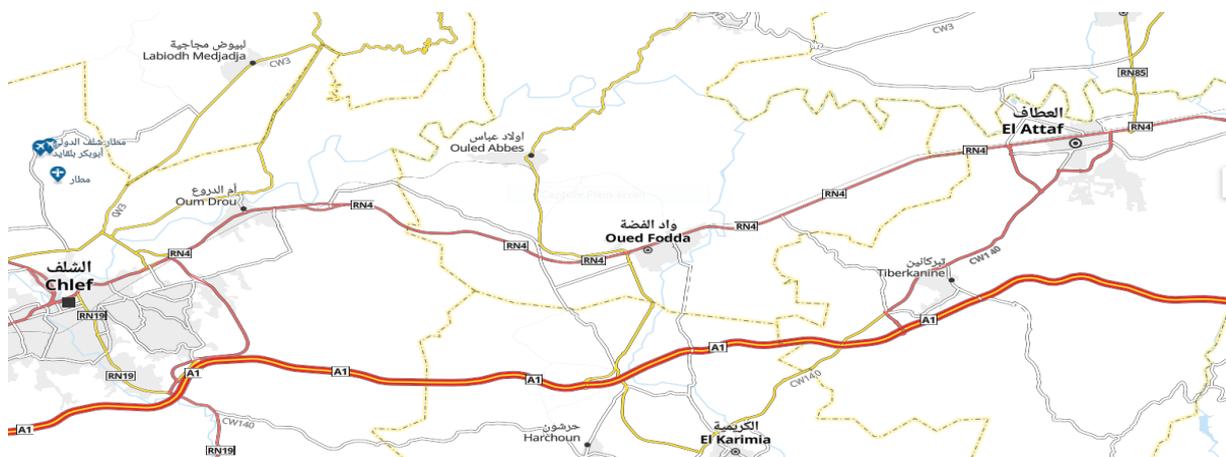


Figure 2.1:Oued El-fodda –W-chlef

Chapitre II : Matériels et Méthodes

2 Prélèvement et échantillonnages

2.1 Carottage

Pour constituer un échantillon représentatif :

- 1- Les prélèvements doivent être réalisés en veillant à la propreté du matériel avant usage, l'élimination de la végétation qui couvre le sol (si nécessaire)
- 2- A chaque carottage, la tarière doit être placée perpendiculairement au sol, puis enfoncée par un mouvement rotatif (pour les tarières manuelles), jusqu'à la limite du cylindre de prélèvement. Dans certains types de sols (sableux secs, pulvérulents, ...), la sonde peut être introduite obliquement en veillant à atteindre la profondeur retenue.
- 3- Rassembler les carottages, émietter les mottes de terre et éliminer les cailloux ou autres éléments grossiers (supérieurs à 2 cm). Homogénéiser et constituer l'échantillon pour laboratoire.



Figure 2. 2:Carottage

2.2 Echantillonnage

La collecte d'échantillons nécessite une bonne connaissance des outils de prélèvement et le choix du matériel utilisé est capital dans l'obtention des objectifs visés, La technique d'échantillonnage à adopter dépend de la profondeur à échantillonner, du type d'échantillon à prélever et du type de sol présent sur le site.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Echantillonnage a été effectué le long de la pente du site d'étude, les outils utilisés dans ce travail sont :

- le mètre
- Des sachets pour le transport de l'échantillonnage
- GPS (global positioning système)
- Appareil de carottage

Nous avons choisi des échantillons du sol prélevés dans la région d'oued el fouda dans la willaya de chlef, Les six échantillons sont prélevés à chaque 5 cm de jusqu'à une profondeur maximal d'échantillonnage de 30cm. les six échantillons sont Numéris ci-dessous :

Tableau 1:les conditions dans six échantillons

échantillons	6-1 (OEF)	6-2 (OEF)	6-3 (OEF)	6-4 (OEF)	6-5 (OEF)	6-6 (OEF)	Standard
Coordonnées	(0-5 cm)	(5-10cm)	(10-15 cm)	(15-20 cm)	(20-25 cm)	(25-30 cm)	2706

Les échantillons sont mis dans des sachets en plastique et transférés au centre de recherche nucléaire d'Alger pour préparation et analyse.



Figure 2. 3:Distribution des points

2.3 Préparation des échantillon

L'échantillon a été ramené au laboratoire de CRNA pour subir une préparation dont les étapes suivies sont :

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Ils été soigneusement séchés dans un four a 65°C pendant 24 heures, pour éliminer toute humidité exsitante dans le sol.



Figure 2. 4:Séchage à l'étuve

Ensuite, on broyé pour assurer une bonne homogénéisation après le broyage ont été tamisés à 2 mm pour éliminer les particules de tailles supérieures.

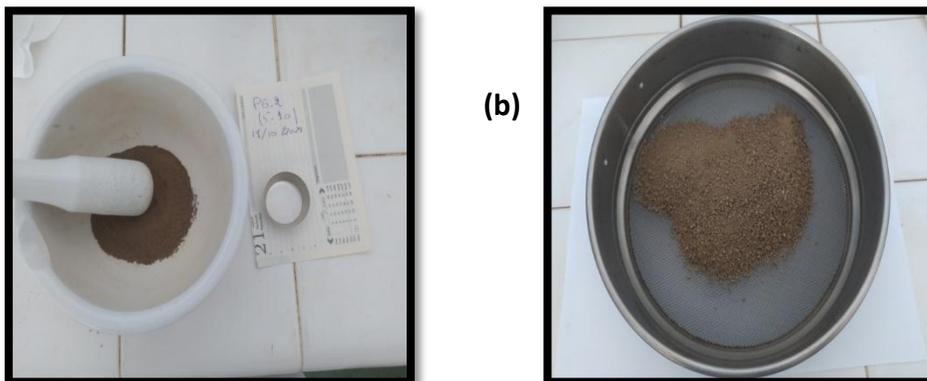


Figure 2. 5: (a)Broyage, (b) Tamisage

Nous pesons les échantillons à une masse de 2.5g



Figure 2. 6:Balance

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Nous placons par la suite les quantités d'échantillons pesées dans des porte-échantillons contenant des feuilles de Mylar .



Figure 2. 7:Les six échantillons

Le standard de sol (même nature et de concentration connues) sont pesés avec précision puis emballés de la même manière que les échantillons de sol.

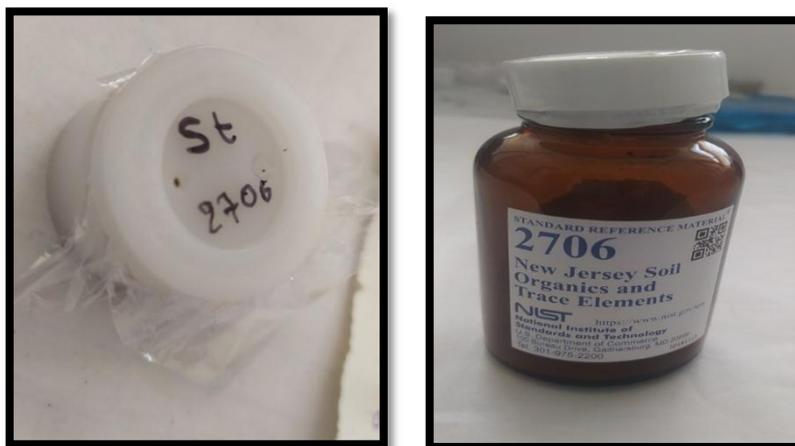


Figure 2. 8: Le standard (2706)

3 Dispositif expérimental ED-XRF

Dans cette étude nous avons employés un spectromètre de fluorescence des rayons X à dispersion d'énergie (ED-XRF) de marque QUANT'X fournie par Thermo- Fisher. La technique d'analyse par fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF) est compacte et performante. L'analyseur utilise une source d'excitation de tube à rayons X à anode rhodium 50 w à haut flux avec tension d'excitation de 4 à 50 KV et un détecteur à semi-conducteurs avec une

Chapitre II : Matériels et Méthodes

résolution typique de 151 eV à Cu K α pour fournir une analyse spectroscopique d'éléments, allant du sodium à l'uranium (numéros atomiques 11 à 92). Il dispose également d'une roue de filtre 9 positions pour augmenter la sensibilité à une grande variété d'éléments. Le contrôle de l'instrument et l'analyse des données sont effectués à l'aide du logiciel Win Trace effectué sur un ordinateur connecté à l'analyseur.



Figure 2. 9: Le placement d'échantillons

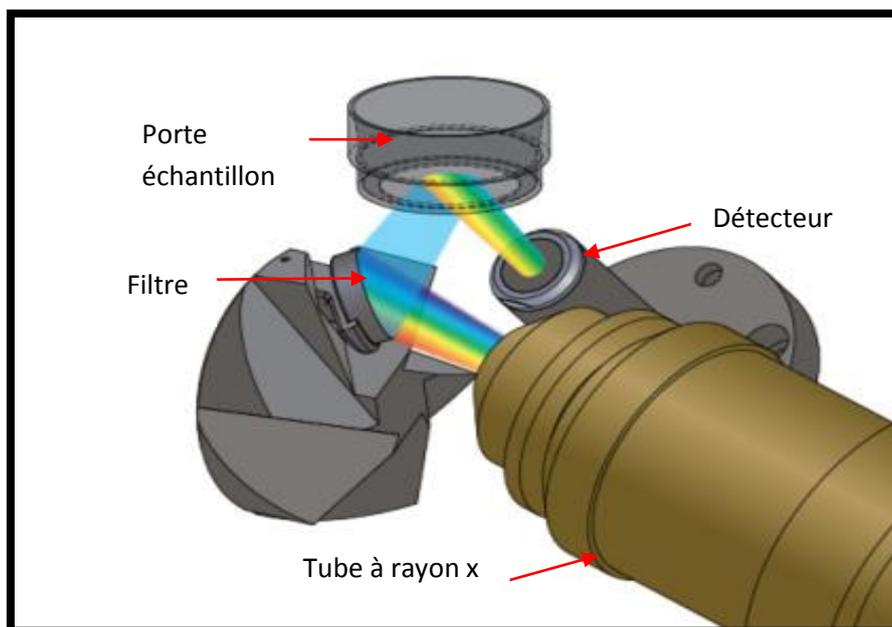


Figure 2. 10: Illustration du principe de détection

Chapitre II : Matériels et Méthodes

De manière standard, ce spectromètre comprend les parties suivantes :

3.1 Tube à rayon X

De petites pièces, un effet significatif le « cœur » de l'appareil XRF, le générateur de rayon X est constitué d'un tube standard avec une anode en Rhodium. Ces composants sont déterminants pour savoir quelle précision de mesure et quel spectre d'énergie sont atteints.

3.2 Porte échantillons

Il doit faciliter le passage (automatique) d'un échantillon à un autre pour effectuer son analyse élément par élément (spectromètre séquentiel) et non échantillon par échantillon. La surface nécessaire varie de quelques mm² à quelques cm².

Si l'échantillon est solide, il peut être mis sous vide grâce à une pompe à vide.

3.3 Filtre

Ils sont situés entre l'échantillon et le détecteur pour réduire le bruit de fond et optimiser la sensibilité des analyses aux différents éléments selon leurs numéros atomique (Z) et leurs épaisseurs. Il s'agit d'un paramètre interne de l'appareil qui permet, pour chaque filtre, de modifier l'énergie des rayons X afin d'exciter préférentiellement des éléments spécifiques pour accroître la sensibilité de l'appareil. L'utilisation de plusieurs filtres permet aussi de couvrir une gamme plus large d'éléments par rapport à un seul filtre. [25]

3.4 Détecteur

Le spectromètre de fluorescence des rayons X à dispersion d'énergie de marque QUANT'X est composé un détecteur à semi- conducteur de type silicium. Il est préférable d'utiliser ce type de détecteur dans les appareils ED-XRF.

Les photons X qui pénètrent dans le détecteur vont provoquer des ionisations dans le semi-conducteur, les paires électrons-trous vont migrer sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquer des impulsions de courant dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. Le détecteur convertit les photons X en charge électrique. [26]

3.5 Logiciel WinTrace

WinTrace est une suite de programmes qui permet l'automatisation des instruments, le contrôle de l'acquisition et l'analyse des données pour une utilisation avec le système Thermo ELECTRON QUANT'X ou QuanX-EC.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Ce logiciel utilise un algorithme de déconvolution avancé pour calculer les intensités maximales nettes qui sont corrigées pour tout chevauchement des pics. Cela permet une analyse beaucoup plus précise par rapport à une approche simple de la région d'intérêt autour des pics d'éléments d'intérêt.

4 Analyse des échantillons par ED-XRF

4.1 Calibration en énergie

Avant toute expérience, il est nécessaire d'effectuer une calibration en énergie de la chaîne de détection. La calibration est nécessaire pour déterminer les éléments qui constituent l'échantillon (analyse qualitative). Elle consiste à établir une relation permettant de convertir le numéro de canal en énergie.

Elle est réalisée à l'aide des données du spectre de rayons X d'un échantillon standard composé au moins de deux éléments, il suffit d'attribuer les énergies exactes aux canaux correspondant au sommet des pics photoélectriques et la carte MCA assure la conversion canal-énergie[27]. On calibre la chaîne de détection à l'aide d'un standard de cuivre, on effectue le réglage du temps d'excitation et de mesure à l'aide d'un logiciel d'analyse de spectre puis on enregistre le spectre obtenu.

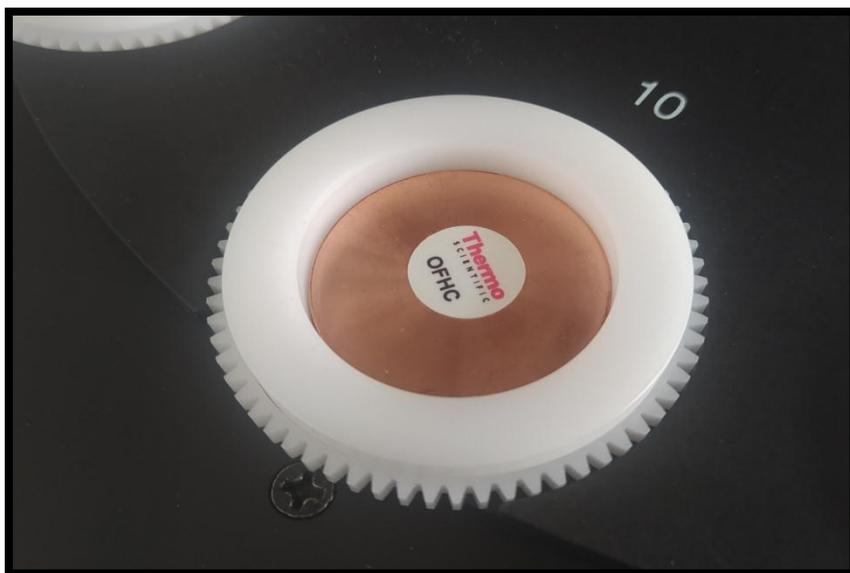


Figure 2. 11: Calibration en cuivre

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Après la calibration en énergie, on obtient le tableau suivant :

Eléments	Canal	Energie(kev)
Al	75	1.5
P	100	2
Cl	125	2.5
K	150	3

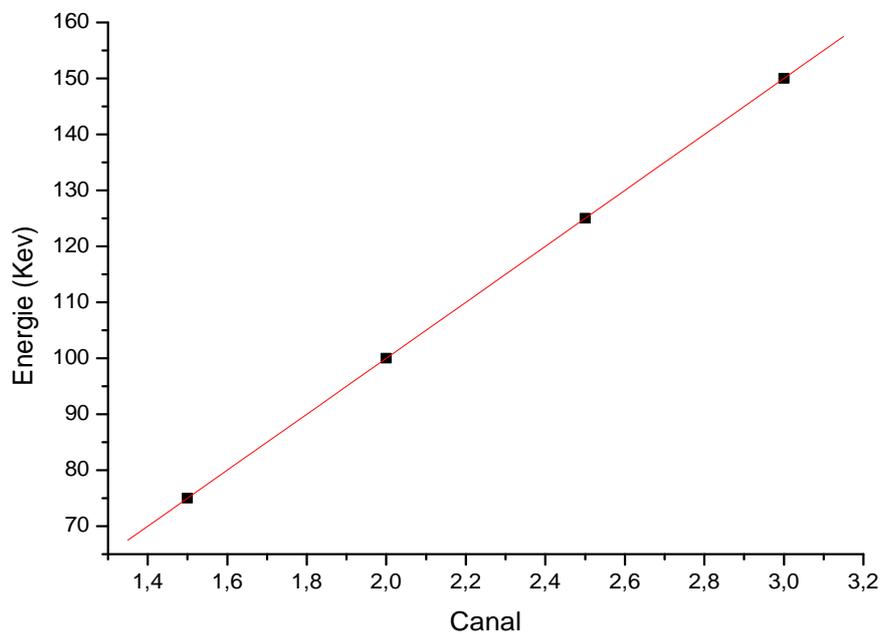


Figure 2. 12: Droite de calibration de la chaîne ED-XRF

Le graphe obtenu est sous forme d'une ligne droite croissante : on observe qu'il y a une relation proportionnelle entre l'énergie et le canal, si le canal augmente l'énergie va augmenter aussi.

D'après les résultats du graphe obtenu par le logiciel de traitement Origin6. L'équation s'écrit comme :

$$E = Ac + B$$

E1 et E3: Les énergies du Al et Cl respectivement

Chapitre II : Matériels et Méthodes

C1 et C3: Les numéros de canaux du Al et du Cl respectivement

$$E_1 = aC_1 + b \quad (1)$$

$$E_3 = aC_3 + b \quad (2)$$

En utilisant la méthode des moindres carrés, les paramètres a et b de la droite de calibration sont déterminés par l'équation :

$$E = 0.02C \quad (3)$$

Tableau 2: l'énergie K α et L α des éléments inconnus

Eléments	Canal	Energie K α	Energie L α
Si	87	1.74	-
S	115	2.3	-
Ca	184	3.68	-
Ti	225	4.5	-
La	232	-	4.64
Va	247	4.94	-
Cr	270	5.41	-
Fe	320	6.4	-
Ni	373	7.46	0.852
Cu	402	8.04	0.930
Zn	431	8.62	1.009
As	525	10.5	1.282
Se	560	11.2	1.379
Sr	707	14.14	1.806
Zr	787	15.74	2.042
Mo	872	17.44	2.293
Cd	1155	23.1	3.133

4.2 Mesure de la résolution du détecteur

La résolution en énergie est définie par le pouvoir de séparation entre deux raies voisines, Elle est exprimée par la relation suivante :

Chapitre II : Matériels et Méthodes

$$R = \frac{\text{FWHM}}{E} \quad (4)$$

Où :

FWHM : la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption total

E : énergie.

La résolution expérimentale (FWHM) des détecteurs à rayons X de type SDD ou Si (Li) est déterminée à la raie 8.04 keV du Cuivre.

Afin de mesurer la résolution du détecteur, nous avons pris le spectre du Cu.

On mesure la résolution selon l'équation (4). Pour obtenir :

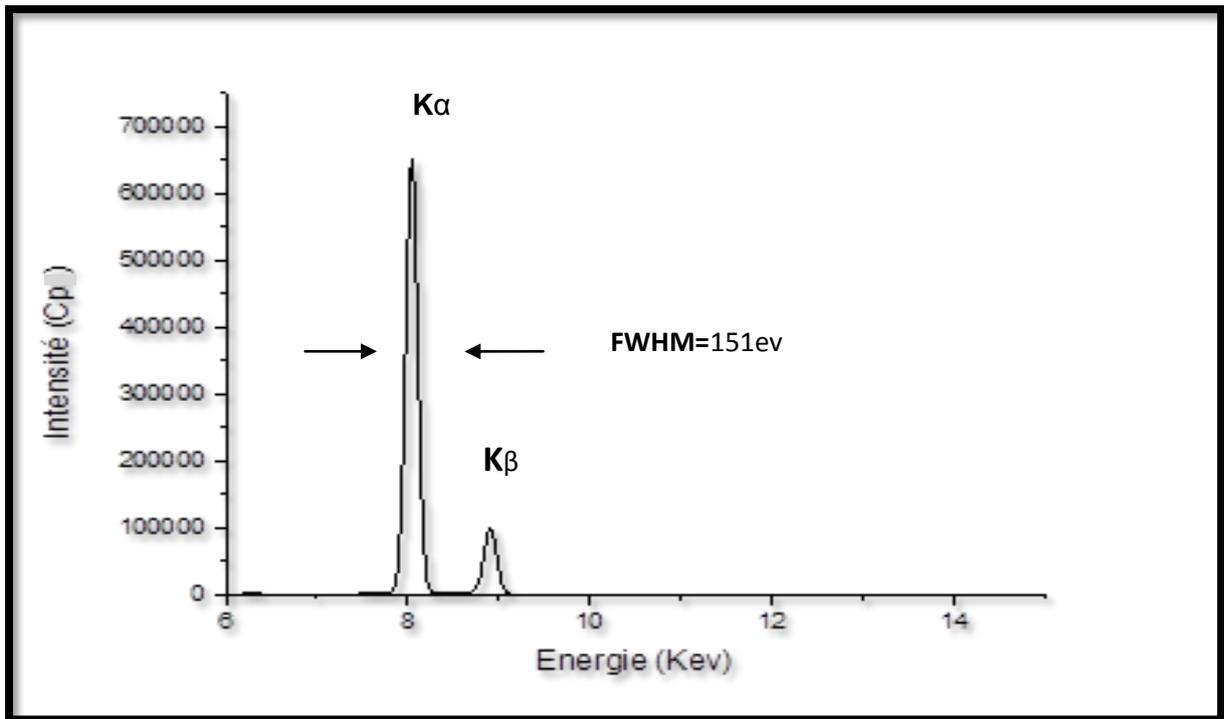


Figure 2. 13: Spectre de la raie K_{α} et K_{β} du cuivre

$$R = \frac{8.12 - 7.97}{8.04} = \frac{0.151}{8.04} = 0.019 = 1.9\%$$

La résolution expérimentale du détecteur SDD est de 1.9%.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Chapitre III : Résultats et Discussions

Introduction

Après avoir rappelé la théorie concernant les caractéristiques de la technique ED-XRF et avoir expliqué la partie expérimentale menée durant notre travail, nous présentons dans le présent chapitre les résultats et discussions.

1 Analyse qualitative

1.1 Choix des paramètres expérimentaux

Le choix des conditions expérimentales a été réalisé au niveau du laboratoire d'analyse. Dans le cadre de ce travail nous utiliserons cinq conditions selon les paramètres d'excitation et de mesure à savoir l'intensité du courant, la tension d'excitation et le temps de collection. Des filtres de carbone, cuivre et palladium de différentes épaisseurs ont été utilisés pour l'absorption des rayons de faibles énergies.

Dans le tableau 3, nous présentons les conditions expérimentales utilisés pour l'analyse des échantillons de sols ainsi que les paramètres d'excitation des différentes régions.

Tableau 3: Tableau des paramètres de mesure et d'excitation

Région	1	1	2	3	4
Condition	Low Za (sans filtre)	LowZa (filtre C)	Mid Za (filter Pd thin)	Mid Zc (filter Pd thick)	High Za (filter Cu thin)
Temps de mesure (s)	60	60	60	60	60
Courant (mA)	2	1.34	0.78	0.54	0.62
Tension d'excitation (KV)	4	7	16	30	50

La première région (LowZa) :

Représente la région des éléments légers où l'énergie d'excitation est faible ce qui permet l'ionisation des couches profondes des éléments de faibles numéros atomiques à savoir l'Al, Mg, Si, Na et le P. La tension de 4KV qui correspond à une énergie d'excitation maximale de 4 KV, et le courant 2mA que nous avons sélectionné, a permis l'analyse de ces éléments dont leurs spectres X est présentés sur la Fig.3.1 suivante. Le temps d'excitation choisi est de 60 secondes.

Chapitre III : Résultats et Discussions

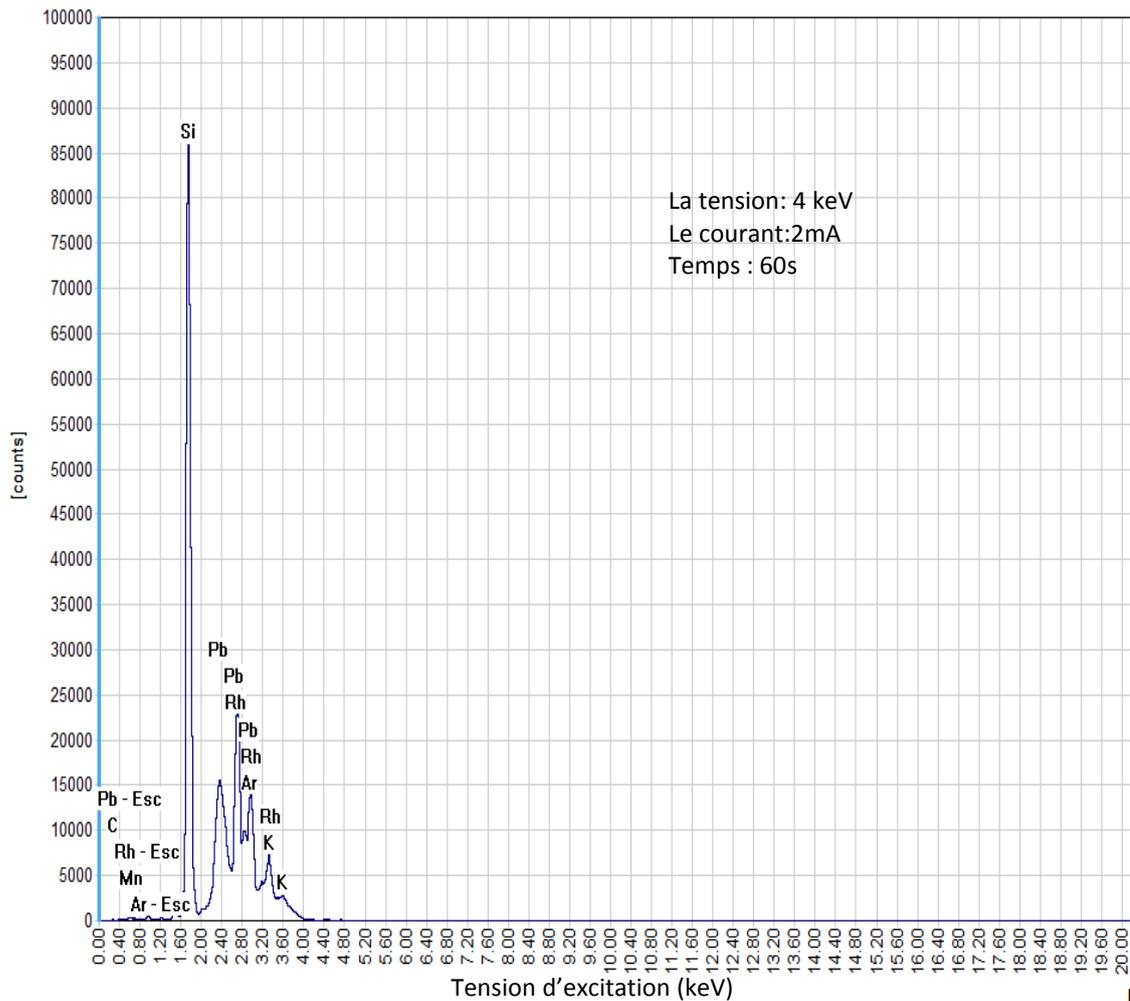


Figure3. 1: spectre représente la première région sans filtre

La deuxième région (LowZa) :

Représente la région des éléments légers où énergie d'excitation est faible ce qui permet l'ionisation des couches profondes des éléments de faibles numéros atomiques à savoir : Al, Mg, Si, Na et le P.

La tension de 7 KV qui correspond à une énergie d'excitation maximale de 7 KV, et le courant 1.34mA que nous avons sélectionné, a permis l'analyse de ces éléments dont leurs spectres X est présentés sur la Fig.3.2 suivante. Le temps d'excitation choisi est de 60 secondes.

Chapitre III : Résultats et Discussions

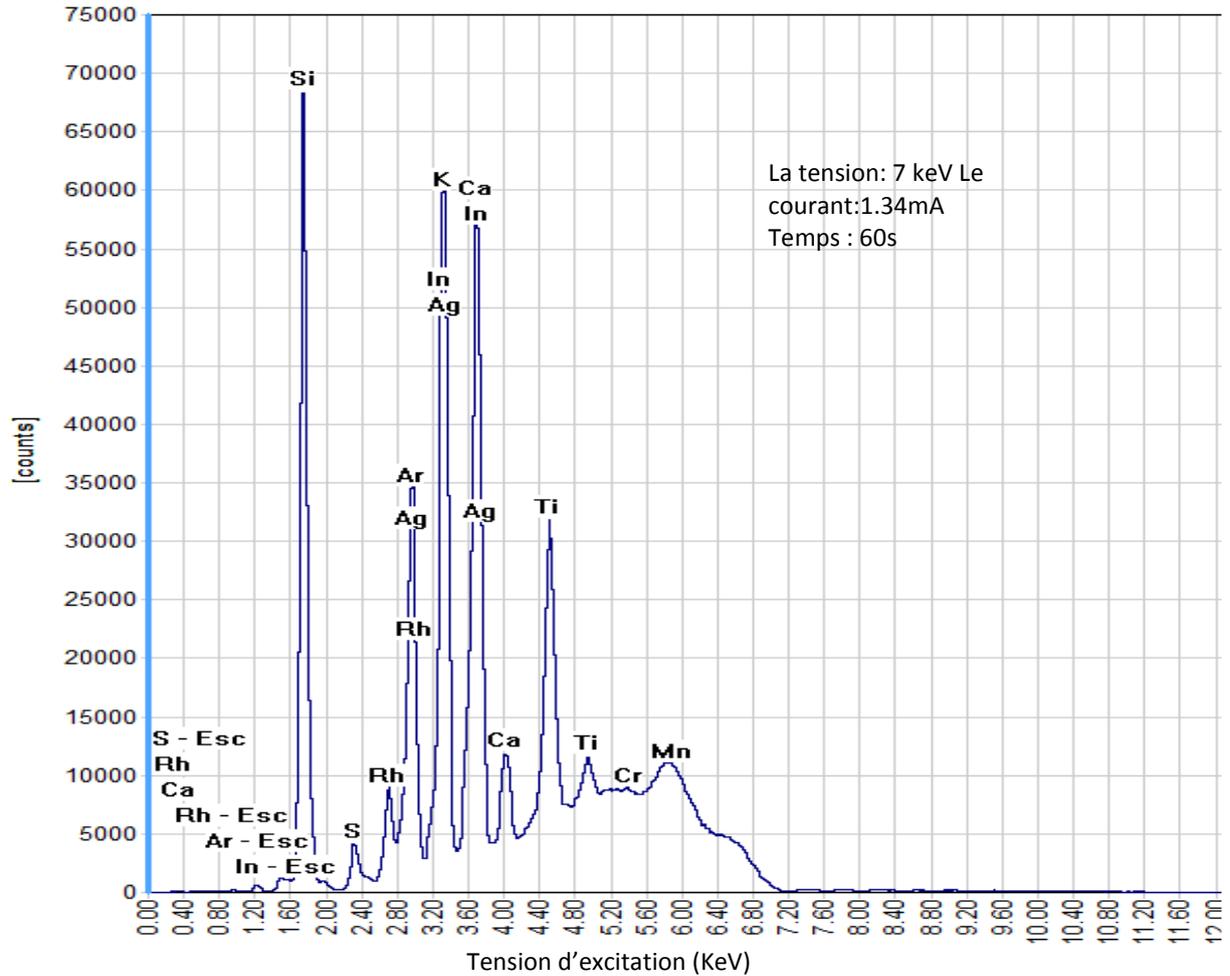


Figure3. 2 : spectre représente la deuxième région avec filtre Carbone thin

La troisième région (MidZa) :

Représente la région des éléments moyen où l'énergie d'excitation est moyenne ce qui permet l'ionisation des couches profondes des éléments de numéros atomiques moyen à savoir le Fe, Co, Ni.

La tension de 16 KV qui correspond à une énergie d'excitation maximale de 16 kV, et le courant 0.78mA que nous avons sélectionné, a permis l'analyse de ces éléments dont leurs spectres X est présentés sur la Fig.3.3 suivante. Le temps d'excitation choisi est de 60 secondes.

Chapitre III : Résultats et Discussions

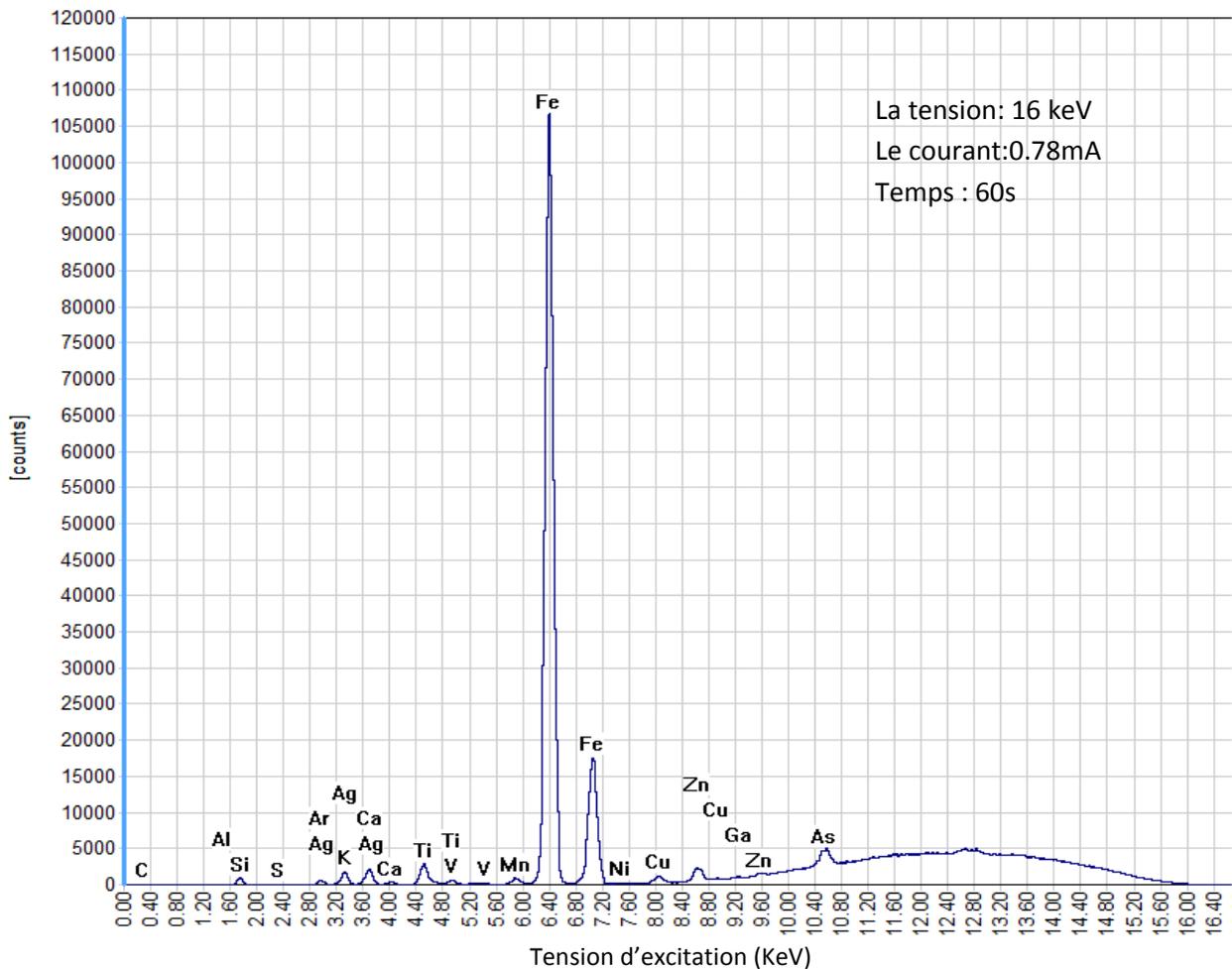


Figure3. 3: spectre représente la troisième région avec filtre Palladium Thin

La quatrième région (MidZc) :

Représente la région des éléments moyens où l'énergie d'excitation est moyenne ce qui permet l'ionisation des couches profondes des éléments de moyenne numéros atomiques à savoir : As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo.

La tension de 30 kV qui correspond à une énergie d'excitation maximale de 30 kV, et le courant 0.54 mA que nous avons sélectionné, a permis l'analyse de ces éléments dont leurs spectres X est présentés sur la Fig.3.4 suivante. Le temps d'excitation choisi est de 60 secondes.

Chapitre III : Résultats et Discussions

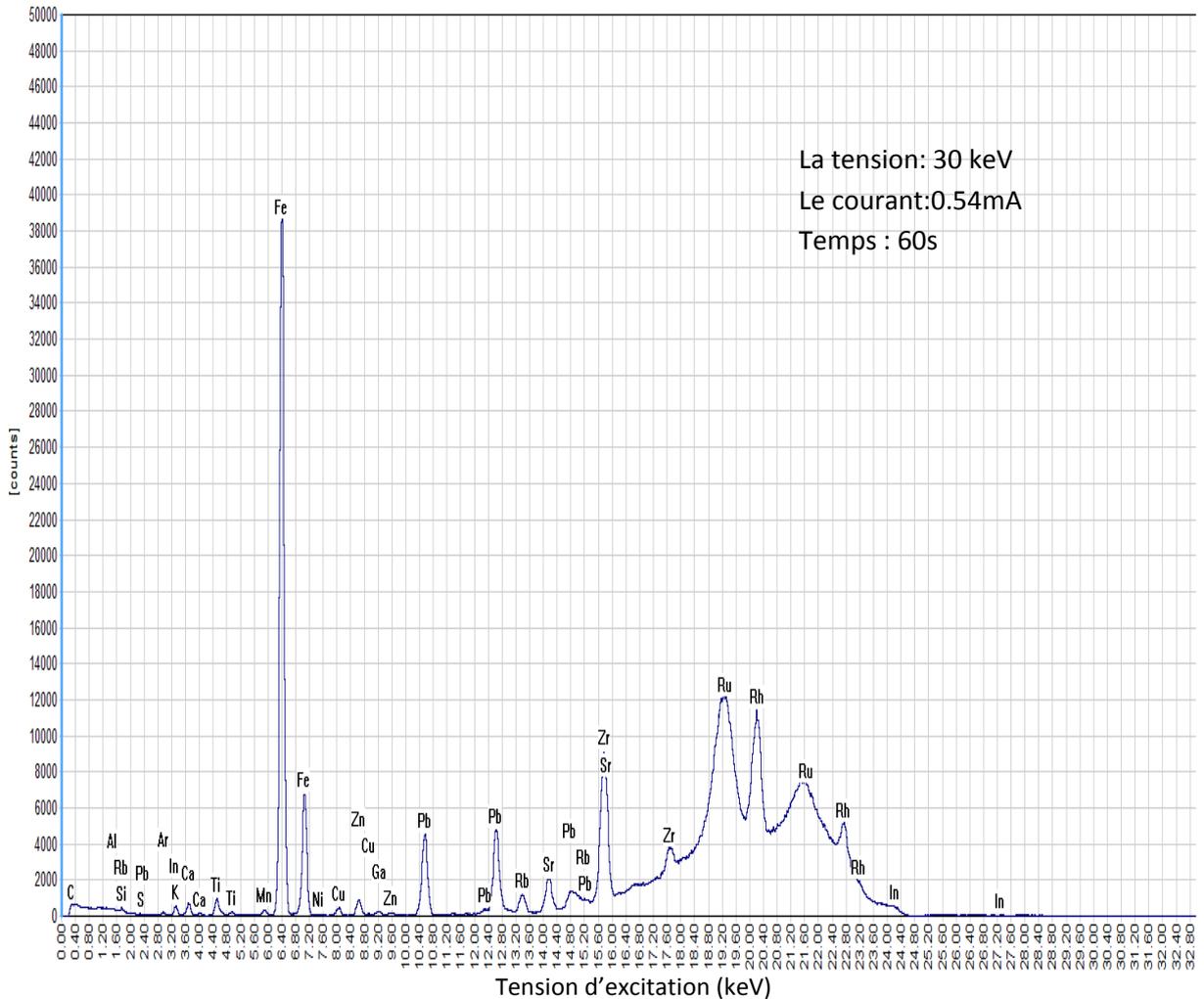


Figure3. 4: spectre représente la quatrième région avec filtre de Palladium Thick

La cinquième région (High Za) :

Représente la région des éléments lourds où l'énergie d'excitation est forte ce qui permet l'ionisation des couches profondes des éléments de numéros atomiques élevés à savoir : Tc, Ru, Cd, In, Sn. La tension de 50 KV qui correspond à une énergie d'excitation maximale de 50 kV, et le courant 0.62 mA que nous avons sélectionné, a permis l'analyse de ces éléments dont le spectre X est présenté sur la Fig.3.5 suivante. Le temps d'excitation choisi est de 60 secondes.

Chapitre III : Résultats et Discussions

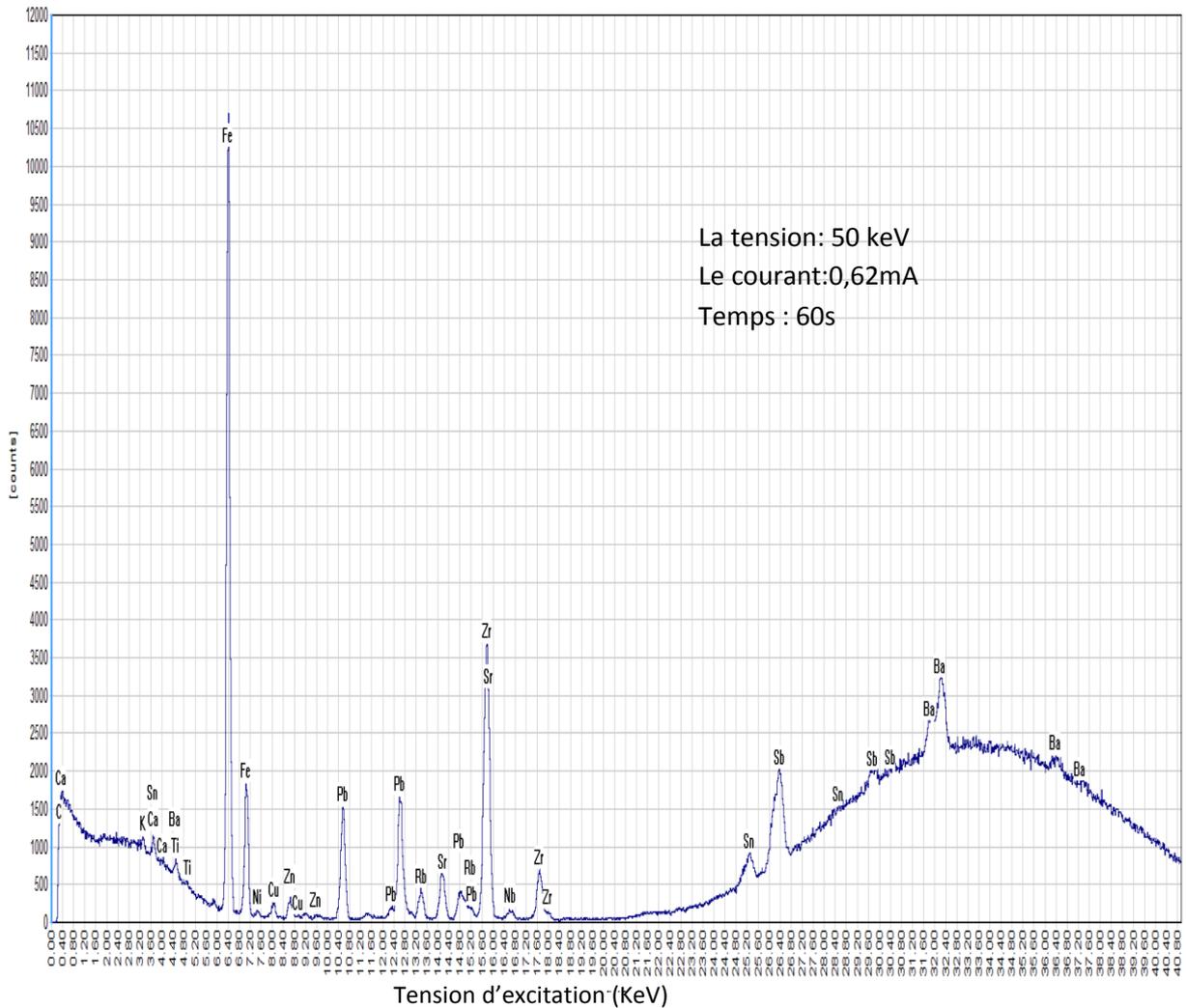


Figure3. 5: spectre représente la cinquième région avec filtre de Cuivre

Les Fig.3.1, Fig.3.2, Fig.3.3, Fig.3.4, Fig. 3.5 ont été traitées par un logiciel appelé Win Trace. Nous constatons que le logiciel arrive à lever l'interférence entre les raies $K\alpha$ et $K\beta$ grâce à sa bibliothèque et aux algorithmes mathématiques qui modélisent la forme des pics et le bruit de fond.

L'optimisation des spectres a été faite en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux :

- L'énergie : c'est à dire la tension d'accélération.
- Le temps : Nous avons choisi un temps de 60s dans les 5 conditions.
- Le courant : pour avoir un empilement minimum. L'empilement est un bruit de fond physique qui dépend principalement de la luminosité. Les pics d'empilement sont observés dans le cas des taux de comptage élevés, ils sont provoqués par l'arrivée de deux photons d'énergie voisine sur le détecteur E_1 et E_2 dans un

Chapitre III : Résultats et Discussions

temps delta inférieur au temps de résolution du système de détection. Ces deux photons seront connus comme un seul rayonnement.

- Le filtre : permet de concentrer sur les plages élémentaires clés pour Identifier les éléments aux limites de détection. L'utilisation d'un filtre dans ce cas à deux fonctions principales : elle diminue la diffusion du bruit de fond et abaisse les taux de comptage. Les deux facteurs produisent un spectre facilement interprétable.

2 Analyse quantitative

L'analyse quantitative consiste à mesurer l'intensité d'une raie X de l'élément à doser (généralement la raie $K\alpha$ d'un élément léger ou élément de Z moyen, et la raie $L\alpha$ d'un élément lourd). L'intensité de la raie X de l'élément analysé est proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant.

Dans notre travail, la méthode d'analyse quantitative choisie est la méthode du standard externe. Nous avons opté pour un standard du sol (2706) fournis par AIEA contenant des éléments avec des concentrations connues, et ayant la même nature et la même matrice que les échantillons, il se doit de calculer de concentrations de chaque élément. Tous les calculs de concentrations des éléments majeurs, mineurs et de traces dans les échantillons sont calculés à partir de la relation (1).

$$C_x = C_{st} \times \frac{I_x}{I_{st}} \quad (1)$$

Les erreurs associées aux concentrations des éléments présents dans l'échantillon sont déterminées par la relation (2)

$$\sigma C_x = C_x \sqrt{\left(\frac{\sigma C_{st}}{C_{st}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma I_{st}}{I_{st}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma I_x}{I_x}\right)^2} \quad (2)$$

Les tableaux ci-dessous représentent les résultats des concentrations obtenus par la spectrométrie EDXRF.

Chapitre III : Résultats et Discussions

2.1 Condition LowZa

Tableau 4: Concentration des éléments obtenus par la condition LowZa (avec et sans filtre)

Element	Concentration (Sans filtre)	Concentration (Avec filtre)
Al	5,70 ± 0,42	1.47 ± 0.11
Si	16,91 ± 0,20	5,51 ± 0,072
Na	0,39 ± 0,02	0,14 ± 0,03
Mg	0,92 ± 0,09	0,06 ± 0,005
P	785.20 ± 202.87	/ ± /

D'après le tableau 4, on observe que les concentrations des éléments trouvés par la condition LowZa sans filtre sont supérieures à cause les résultats obtenus avec filtre. On remarque que les résultats ne sont pas exacts ceci est due principalement de l'atténuation des rayons X de ces éléments qui sont de faibles énergies dans l'air. Pour remédier ce problème, il est nécessaire d'analyser ces éléments sous vide pour réduire l'atténuation de rayons X.

2.2 Condition MidZa et MidZc

Tableau 5: Concentration des éléments présents les conditions MidZa et MidZc

Elément	MidZa	MidZc
	Concentration (ppm)	Concentration (ppm)
Cu	11,68 ± 1,10	8,92 ± 0,96
Zn	50,34 ± 2,82	49,37 ± 2,79

Dans le tableau 5, les conditions d'analyse pour les éléments le Cuivre et le Zinc 2 sont différentes. Les conditions d'analyse MidZa et MidZc, sont utilisées avec les mêmes filtres et des épaisseurs différentes. Après optimisation, nous remarquons les concentrations des éléments Cu et Zn sont identiques bien que nous ayons changé les conditions d'analyse. D'après ces résultats, nous concluons que la quantification des éléments le Cu et le Zn, peut être réalisé soit par un filtre de palladium de faible épaisseur.

Chapitre III : Résultats et Discussions

D'autre part, on remarque que la variation de l'épaisseur fait augmenter l'atténuation des rayons X à cause du nombre des interactions avec le milieu traversé qui est important. Donc il y a une relation inverse entre l'épaisseur et l'atténuation des rayons X l'énergie.

2.3 Condition MidZc et High Za

Tableau 6: Concentration des éléments présents les conditions MidZc et High Za

Element	MidZc	HigZa
	Concentration (ppm)	Concentration (ppm)
Rb	50,53 ± 2,62	43,03±2.42
Sr	217,58 ± 11,37	211.06±11,38
Zr	151.07 ± 12.49	162,78±13.49
Pb	16,99±1182.33	12,04±838.21
Nb	5,77±0.65	8,55±0.75
Mo	0,58±0.07	0,62±0.21

La comparaison entre les deux conditions MidZc et High Za avec différents filtres montre que les concentrations des éléments : Pb, Rb, Sr, Zr, Mo, Nb sont presque les mêmes quoique le changement des conditions expérimentales ; d'où la quantification des éléments Rb, Sr, Zr, Pb peut être réalisé soit par un filtre de Palladium d'épaisseur moyenne ou de Cuivre de faible épaisseur.

3 Distribution des éléments

Nous constatons qu'il y'a des éléments majeurs, mineurs et de traces dans les six échantillons. Nous avons opté pour leur classification selon leurs concentrations dans l'échantillon :

- Éléments majeurs dont les concentrations sont supérieurs à 1%. Ces éléments sont généralement sous forme d'oxyde.
- Éléments mineurs dont les concentrations sont compris entre 0,1% et 1%.
- Éléments de traces qui se trouvent avec une concentration inférieure à 0,1%.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau 7: Concentration des éléments présents dans les six échantillons

Élément	P6.1 (0-5cm)	P6.2 (5-10cm)	P6.3 (10-15cm)	P6.4 (15-20cm)	P6.5 (20-25cm)	P6.6 (25-30cm)
Concentrations des éléments majeurs (%)						
Al	2,78±0,2	3,06±0,22	5,70±0,42	3,21±0,23	3,23±0,24	2,99±0,22
Si	16,18±0,20	16,67±0,19	15,87±0,20	16,45±0,20	16,91±0,20	15,94±0,19
Na	0,32±0,02	0,38±0,02	0,33±0,02	0,33±0,02	0,35±0,02	0,39±0,02
Mg	0,25±0,02	0,22±0,03	0,31±0,03	0,32±0,03	0,11±0,02	0,14±0,02
Ti	0,25±0,03	0,25±0,03	0,26±0,03	0,25±0,03	0,26±0,03	0,24±0,03
Fe	2,46±0,16	2,59±0,17	2,69±0,18	2,65±0,17	2,58±0,17	2,56±0,17
Concentrations des éléments mineurs (PPM)						
V	41,37±7,02	50,50±8,21	42,99±7,31	45,66±7,61	45,83±7,64	47,55±7,83
Cr	65,79±7,50	76,78±8,60	76,92±8,64	76,92±8,62	73,73±8,31	78,55±8,80
Mn	267,37±17,31	256,22±16,61	254,97±16,54	255,28±16,55	265,95±17,23	230,83±15,02
Cu	6,66 ±0,75	7,0 ±0,94	5,85 ±0,89	8,91 ±0,96	6,38 ±0,89	7,06 ±0,94
Zn	45,22±2,48	49,37±2,79	48,43±2,74	68,65±3,70	47,82±2,71	47,23±2,67
Rb	44,50±2,50	48,4±2,71	47,39±2,66	45,66±2,56	44,29±2,49	43,03±2,42
Sr	203,54±10,97	206,92±11,15	203,78±10,99	207,95±11,21	211,06±11,38	211,29±11,39
Zr	199,24±16,50	188,22±15,6	194,0±16,07	182,69±15,14	183,35±15,19	162,78±13,49
Pb	12,04±838,21	13,48±937,93	14,29±994,53	14,06±978,36	14,8±1029,56	11,62±808,56
P	785,2±202,87	798,64±188,5	3409,5±784,9	1123,7±260,73	1736,78±402,2	692,4±176,17
Concentrations des éléments de traces (PPM)						
Co	5,39±0,25	5,57±0,26	5,58±0,26	5,44±0,25	5,61±0,26	5,307±0,25
Ni	19,06±4,69	18,62±4,58	20,82±5,11	19,38±4,76	20,4±5,02	18,32±4,51
Nb	9,71±0,84	9,78±0,84	9,85±0,85	8,91±0,77	8,96±0,78	8,55±0,75
Mo	0,34±0,18	0,62±0,21	0,42±0,18	0,18±0,16	0,48±0,19	0,28±0,16

3.1 Distribution des éléments majeurs

Les éléments majeurs composent généralement la matrice de l'échantillon, la concentration des éléments majeurs trouvés dans les échantillons, varie entre 5.51 ppm pour Silicium, et 0.05 ppm pour le magnésium.

D'après la Fig3.6, on remarque que la distribution des éléments est uniforme au niveau des six échantillons. Les éléments légers comme le (Mg, Na) se trouvent à une très faible concentration

Chapitre III : Résultats et Discussions

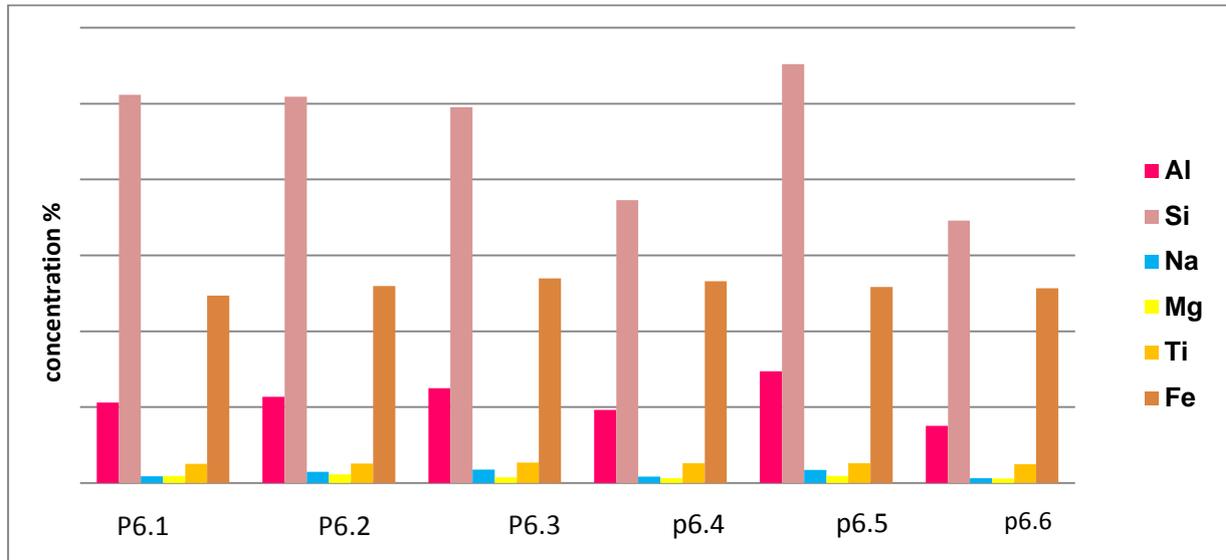


Figure3. 6:Concentration des éléments majeurs présents dans les six échantillons

3.2 Distribution des éléments mineurs

Les concentrations des éléments mineurs trouvés, varient entre la valeur 5.85 ppm qui correspond au cuivre (Cu) et 267,37 ppm pour le Manganèse (Mn).

D'après la Fig.3.7 on remarque que les concentrations des éléments mineurs comme le Mn, Sr sont assez élevées par rapport aux autres éléments mineurs comme le Cu et le Pb qui se trouvent à une très faible concentration.

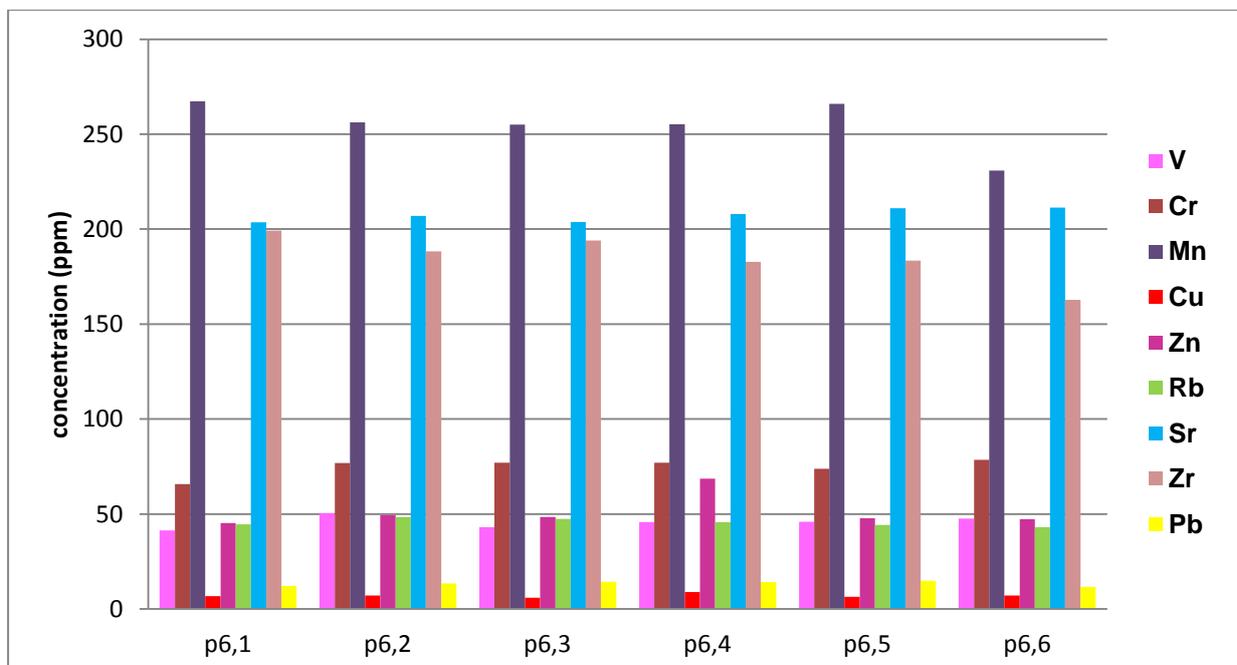


Figure3. 7:Concentration des éléments mineurs présents dans les six échantillons

Chapitre III : Résultats et Discussions

3.3 Distribution des éléments de trace

La concentration des éléments de traces varie de 0.18 ppm pour le Molybdène (Mo) à 20.82 ppm pour le Nickel (Ni). Dans la Fig3.8 on remarque que les concentrations des éléments de traces tel que le Ni, Nb sont assez élevées par rapport aux autres éléments de traces notamment le Mo et le Co qui se présentent en une très faible concentration.

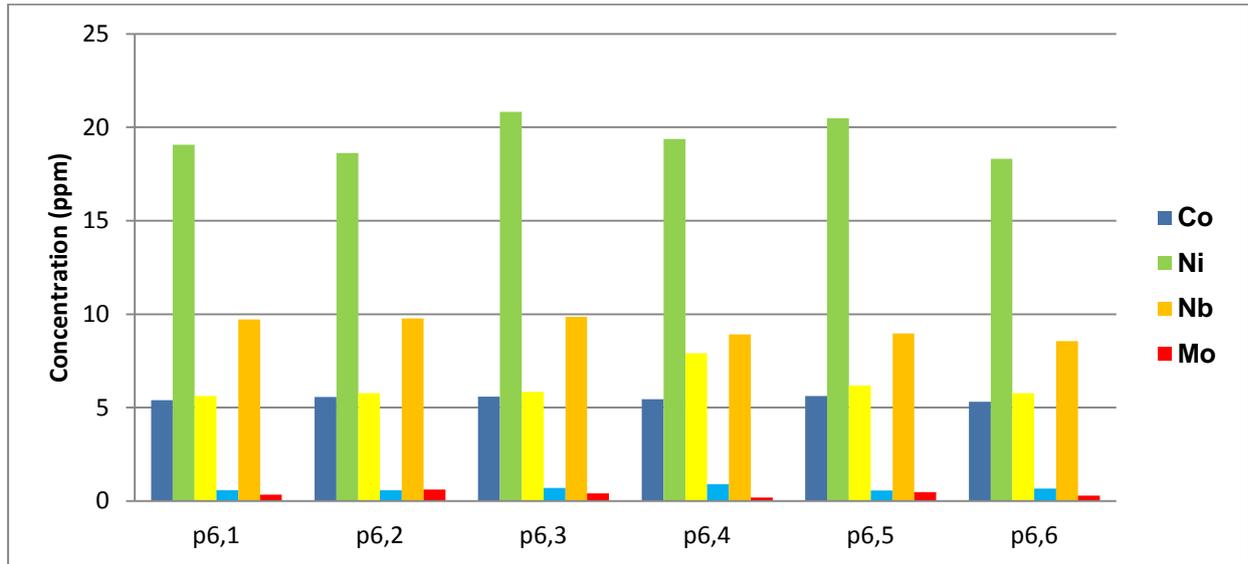


Figure3. 8:Concentration des éléments de trace présents dans les six échantillons

4 Discussion des résultats :

4.1 Variation des filtres :

Lors de l'analyse sous une tension de 4 KV et un courant de 2 mA et sans la présence d'un filtre, nous remarquons la présence d'un fond de diffusion très élevé (rayonnement brehmstahlung) cela masquera les pics et rendra difficile l'analyse qualitative et quantitative. Nous avons vu un certain nombre de pics qui sont généralement non utiles (pics d'échappement). Par conséquent, la meilleure solution pour se débarrasser de cette interférence est d'ajouter un filtre.

En variant la tension à 7Kev et le courant à 1.34 mA avec l'utilisation d'un filtre de carbone d'épaisseur mince on remarque la réduction du bruit de fond, ce qui conduit à des spectres plus facilement interprétables. D'ailleurs, nous remarquons que le signal augmente en présence du filtre

Chapitre III : Résultats et Discussions

La troisième région est excitée avec une tension de 16 KV et un courant de 0.78 mA en présence d'un filtre en palladium d'épaisseur mince, ce qui a permis de minimiser le bruit de fond en empêchant les photons X de faible énergie d'atteindre le filtre et ainsi d'être diffusés par celui-ci. Nous concluons que l'épaisseur de filtre joue un rôle important pour l'atténuation des rayons X de faibles énergies due principalement aux éléments majeurs.

- L'avantage de l'analyse en utilisant des filtres réduit fortement l'effet d'amplement due aux concentrations des éléments légers qui compose la matrice d'échantillon.

Pour la quatrième région (MidZc) on excite avec une tension de 30 KV et un courant de 0.54 mA avec un filtre de palladium de différentes épaisseurs. Ces paramètres d'excitation permettent d'analyser les éléments de Z moyen comme les éléments métalliques (Fe, Cu, Zn, etc....). Le choix d'un courant de 0,54 mA permet de diminuer les phénomènes d'amplement qui permettent la détection des éléments de traces.

La cinquième région (HigZa) nous avons utilisé une tension de 50 KV et un courant de 0.62 mA avec un filtre de cuivre d'épaisseur mince. On observe que pour les hautes énergies l'atténuation est faible. L'absorption dépend de la nature de l'échantillon de matrice lourde (numéro atomique Z grand). De manière générale, plus l'énergie du photon est faible, plus il est absorbé. Donc les éléments plus lourds auront de meilleures limites de détection

4.2 Variation de Tension

On voit nettement que le spectre continu du rayonnement de freinage change au fur et à mesure que la haute tension U du tube augmente : L'intensité du rayonnement augmente étant donné que les électrons génèrent plus de quanta de rayons X au fur et à mesure que l'énergie augmente lors du freinage dans le matériau de l'anode.

Un minimum d'énergie des électrons est nécessaire pour l'excitation du rayonnement caractéristique. Les raies $K\alpha$ et $K\beta$ ne se distinguent donc qu'au-dessus d' $U = 20$ kV. Leur intensité augmente au fur et à mesure que la haute tension du tube augmente. La haute tension du tube n'a par contre aucune influence sur la position des raies caractéristiques.

Chapitre III : Résultats et Discussions

4.3 Variation du courant :

Le courant n'influe aucunement sur la forme du spectre du rayonnement X. La position des raies caractéristiques reste inchangée. Du reste, l'intensité du spectre de freinage et des raies caractéristiques augmente proportionnellement au courant. L'objectif du changement d'énergie et du filtre est de maximiser la sensibilité aux éléments d'intérêt. L'énergie en particulier est essentielle pour bien faire les choses, un filtre a pour but d'optimiser le rapport signal sur bruit une fois l'élément sélectionné.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire des applications des techniques nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). L'objectif de ce travail est l'optimisation des paramètres d'irradiation et de mesure de la technique d'analyse par fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF) pour l'étude de la distribution des éléments majeurs, mineurs et de traces dans les échantillons de Oued El fouda la wilaya de chlef.

Des échantillons d'origine géologique ont été analysés à l'aide de cette technique afin d'optimiser plusieurs paramètres expérimentaux. La sélection des paramètres d'irradiation, c'est-à-dire la tension d'accélération et le courant du faisceau a été faite après de nombreuses expériences. L'optimisation de l'énergie et du courant d'excitation nous a permis de déterminer les concentrations des éléments avec une bonne précision.

Ce travail est scindé en deux parties ; Une partie théorique contenant le premier chapitre, qui servait comme base théorique sur les interactions des rayonnements avec la matière et la description détaillée sur les rayonnements X, la technique d'analyse ED-XRF, ainsi que la définition et la composition du sol. Une deuxième partie expérimentale, décrivant le matériel et les méthodes utilisées pour la réalisation des expériences. Cette étude expérimentale a été faite en deux étapes ; la première a concerné la calibration d'énergie et les résolutions des éléments. La deuxième, nous avons calculé les concentrations de chaque élément avec différentes conditions et nous avons classé les concentrations des éléments majeurs, mineurs et de traces.

L'analyse qualitative et quantitative a été effectuée à l'aide du logiciel Wintrace. La quantification des éléments majeurs, mineurs et de traces a été réalisée en utilisant la méthode du standard externe en utilisant un standard de référence fournie par des laboratoires de réalisation des standards.

L'analyse quantitative a permis la détermination des éléments majeurs, mineurs et de traces et leurs distributions dans les six échantillons. Cette détermination nous a conduits à leur classification en groupe d'éléments majeurs, mineurs et de traces.

Conclusion Générale

Nous concluons donc, que la méthode d'analyse par fluorescence X est une technique multi-élémentaire et non destructive, elle est très adaptée pour l'analyse rapide des éléments majeurs, mineurs et de traces dans les échantillons géologiques, biologiques et environnementaux.

Il est recommandé de faire des études poussées sur l'amélioration des limites de détections de la technique en ajustant de manière fine les paramètres physiques liées à la technique tel que les configurations d'excitation et de mesures principalement l'angle solide de détection et de mesures.

Références bibliographique :

- [1] La découverte des rayons X par Röntgen JJ Samuëli - Bibnum. Textes fondateurs de la science, 2009 - journals.openedition.org
- [2] Brouwer, Peter. "Theory of XRF." *Almelo, Netherlands: PANalytical BV* (2006).
- [3] Khelifi, R. Cours Interaction Rayonnement Matière. Université Saad Dahleb Blida 1
- [4] Cherfi, A. Cours physique Atomique et Nucléaire. Université Saad Dahleb Blida
- [5] R. Jenkins, R.W. Gold, D. Gedcke, Quantitative X-Ray spectrometry, 2nd Ed. Marcel Dekker, New York, 1995
- [6] Manuel pratique de radioprotection "Gambini&Granier (1997)-ed.TEC& DOC Lavoisier
- [7] Rahmani, A. (2002). Analyse élémentaire par fluorescence de rayons x – application à la géochimie et sciences de l'environnement. [Thèse de doctorat en Physique de la matière et du rayonnement, université de Moulay Ismail Meknes].
- [8] CHRISTINE JIMONET ET HENRI METIVIER. "Personne compétente en Radioprotection". Principes de radioprotection-réglementation. EDP Sciences 2007. France. ISBN : 978-2-86883-948-0
- [9] CHRISTINE JIMONET ET HENRI METIVIER. "Personne compétente en radioprotection". Principes de radioprotection-réglementation. EDP Sciences 2007. France. ISBN : 978-2-86883-948-0
- [10] RANA KHOURY. "PIXSCAN : Micro-tomodensitomètre à pixels hybrides pour le petit animal". Instrumentation ; faculté des sciences de Luminy ; Université de la méditerranée Aix-Marseille II : s. n, 2008. Thèse de doctorat.
- [11] Belhouchat, N. (2020). Cours diffraction des rayons X. Université d'Alger 1 Benyoucef Benkhedda.
- [12] CIRRE C, « L'installation radiologique en cabinet dentaire : choix et performances », Thèse d'université Henri Poincaré-Nancy L'Année 2010.
- [13] Etienne .D, « application du prototypage rapide à l'aide au diagnostic en chirurgie traumatologique et orthopédique », mémoire présenté à l'université d'Artois, (2011).
- [14] D. Régent, D. Mandry, D. Croise-Laurent, A. Oliver, F. Jausset, V. Lombard, production des rayons X en imagerie par projection et en scanographie », (2013).

- [15] PHILIPPE. N, «Analyse d'images rayon-x appliquee a l'optimisation de la détection de la corrosion dans la canalisation de la détection de la corrosion dans les canalisations métalliques », Mémoire ; universités du Québec ; Aout 2006.
- [16] Belhemer .S, Betatauch. S, «simulation du spectre énergétique d'une tube a rayon x en mammographie », mémoire de mastère, (2017).
- [17] WASSIM K, « étude et réalisation des références dosimétriques nationales en termes de kerma dans l 'air pour /es faisceaux de rayons x de basses et moyennes énergies », thèse de doctorat de l'université de Nice-Sophia Antipolis, (2008).
- [18] Azbouche, A. Cours techniques nucléaires d'analyse PIXE et XRF. Centre deRecherche Nucléaire d'Alger(2013)..
- [19] Mansouri,A.(2014). Détermination du taux des oligoéléments sélénium et zinc dans le cheveu des patients atteints par le psoriasis au moyen de la spectrométrie par fluorescence X et de l'activation neutronique instrumental.
- [20] Toumert, I. (2003). La technique de fluorescence. Centre de recherche nucléaire d'alger
- [21] Boutahar, L. (2014). Applications de la spectrométrie de fluorescence X à l'analyse et la caractérisation des matériaux. [Mémoire de projet de fin d'étude en Physique, université d'Oran].
- [22] Rudolf, O. Müller. (1972). LTD. Spectrochemical analysis by X-Ray Fluorescence.Edition Adam hilger LTD London
- [23] Galez, P. (2011). Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie de fluorescence atomique. [Consulté : 13 05 2021].
- [24] Khelifi,R . Cours Methodes Nucléaire d'analyse
- [25] Bayouli, I. (2016). Application de la spectrométrie de fluorescence X à l'analyse in situ des métaux dans les sols contaminés. [Mémoire de fin d'études, école de technologie supérieure université du Québec].
- [26] Thirion-Merle,V. (2014). Spectrométrie de fluorescence X. hal.archives-ouvertes.
- [27] Rahmani, A. (2002). Analyse élémentaire par fluorescence de rayons x –application a la géochimie et sciences de l'environnement. [Thèse de doctorat en Physique de la matière et du rayonnement, université de Moulay Ismail Meknes].

Calcul des concentrations des six échantillons

Concentration des éléments présents dans le standard (2706)

Élément	Concentration
Concentrations des éléments majeurs (PPM)	
Al	2,7±0,19
Si	39,17±0,47
Na	0,268±0,012
Mg	0,289±0,014
Ti	0,29±0,042
Fe	2,22±0,15
Concentrations des éléments mineurs (PPM)	
V	51,9±6,5
Cr	60,1±5,4
Mn	244±15
Cu	88,1±6,8
Zn	135,4±6,9
Rb	37,6±1,9
Sr	60,3±3,1
Zr	303±25
Pb	653±45425
P	407±21
Concentrations des éléments de traces (PPM)	
Co	5,99±0,23
Ni	22,8±5,4
Nb	7,18±0,49
Mo	1,211±0,076

Concentration des éléments présents dans l'échantillon P6.1

Element	Concentration
Concentrations des éléments majeurs (PPM)	
Al	2,78±0.20
Si	16,18±0.20
Na	0,32±0.02
Mg	0,25±0.02
Ti	0.25±0.03
Fe	2.46±0.16
Concentrations des éléments mineurs (PPM)	
V	41,37±7.02
Cr	65,79±7.50
Mn	267,37±17.31
Cu	6,66±0.75
Zn	45,22±2048
Rb	44,50±44.50
Sr	203,54±203.54
Zr	199,24±199.24
Pb	12,04±12.04
P	785,20±785.20
Concentrations des éléments de trace (PPM)	
Co	5,39±0.25
Ni	19,06±4.69
Nb	9,719±0.84
Mo	0,34±0.18

Concentration des éléments présents dans l'échantillon P6.2

Element	Concentration
Concentrations des éléments majeurs (PPM)	
Al	3,06±0,22
Si	16,67±0,20
Na	0,38±0,02
Mg	0,22±0,03
Ti	0,25±0,03
Fe	2,59±0,17
Concentrations des éléments mineurs (PPM)	
V	50,50±8,21
Cr	76,78±8,60
Mn	256,22±16,61
Cu	7,00±0,94
Zn	49,37±2,79
Rb	48,40±2,71
Sr	206,92±11,15
Zr	188,22±15,60
Pb	13,48±937,93
P	798,64±188,51
Concentrations des éléments de trace (PPM)	
Co	5,57±0,26
Ni	18,62±4,58
Nb	9,78±0,84
Mo	0,62±0,21

Concentration des éléments présents dans l'échantillon P6.3

Element	Concentration
Concentrations des éléments majeurs(PPM)	
Al	5,70±0,42
Si	15,87±0,19
Na	0,33±0,02
Mg	0,31±0,03
Ti	0,26±0,03
Fe	2,69±0,18
Concentrations des éléments mineurs (PPM)	
V	42,99±7,31
Cr	76,92±8,64
Mn	254,97±16,54
Cu	5,85±0,89
Zn	48,43±2,74
Rb	47,39±2,66
Sr	203,78±10,99
Zr	194,0±16,07
Pb	14,29±994,53
P	3409,58±784,98
Concentrations des éléments de trace (PPM)	
Co	5,58±0,21
Ni	20,82±4,93
Nb	9,85±0,85
Mo	0,42±0,18

Concentration des éléments présents dans l'échantillon P6.4

Element	Concentration
Concentrations des éléments majeurs (PPM)	
Al	3,21±0,23
Si	16,45±0,20
Na	0,33±0,02
Mg	0,32±0,03
Ti	0,25±0,03
Fe	2,65±0,17
Concentrations des éléments mineurs (PPM)	
V	45,66±7,61
Cr	76,92±8,62
Mn	255,28±16,55
Cu	8,91±0,96
Zn	68,65±3,70
Rb	45,66±2,56
Sr	207,95±11,21
Zr	182,69±15,14
Pb	14,06±978,36
P	1123,73±260,73
Concentrations des éléments de trace (PPM)	
Co	128±0,25
Ni	19,38±4,76
Nb	8,91±0,77
Mo	0,18±0,16

Concentration des éléments présents dans l'échantillon P6.5

Element	Concentration
Concentrations des éléments majeurs (PPM)	
Al	3,23±0,24
Si	16,91±0,20
Na	0,04±0,00
Mg	0,92±0,09
Ti	0,26±0,03
Fe	2,58±0,17
Concentrations des éléments mineurs (PPM)	
V	45,83±7,64
Cr	73,73±8,31
Mn	255,28±16,55
Cu	6,38±0,89
Zn	47,82±2,71
Rb	35,80±1,88
Sr	211,06±11,38
Zr	183,35±15,19
Pb	24,86±1729,67
P	1736,78±402,24
Concentrations des éléments de trace (PPM)	
Co	5,61±0,26
Ni	20,48±5,02
Nb	8,96±0,78
Mo	0,48±0,19

Concentration des éléments présents dans l'échantillon P6.6

Element	Concentration
Concentrations des éléments majeurs (PPM)	
Al	2,99±0,22
Si	15,94±0,19
Na	0,39±0,02
Mg	0,14±0,02
Ti	0,24±0,03
Fe	2,56±0,17
Concentrations des éléments mineurs (PPM)	
V	47,55±7,83
Cr	78,55±8,80
Mn	230,83±15,02
Cu	7,06±0,94
Zn	47,23±2,67
Rb	34,55±1,82
Sr	211,29±11,391
Zr	162,78±13,49
Pb	18,64±1296,81
P	692,41±176,17
Concentrations des éléments de trace (PPM)	
Co	5,30±0,25
Ni	18,32±4,51
Nb	8,55±0,75
Mo	0,28±0,16