

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Université Saâd DAHLAB-Blida 1

Faculté des Sciences

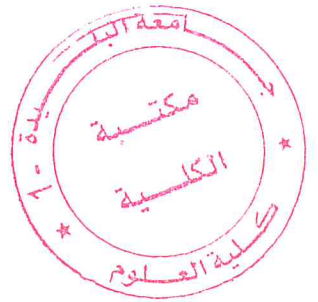
Département de Physique

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

Mémoire de Master

*présenté à l'université Saâd DAHLAB-Blida 1
pour l'obtention du diplôme en :*

PHYSIQUE NUCLÉAIRE



MODÈLE DE RÉDACTION : APPLICATION DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE AU DOSAGE DES ÉLÉMENTS TRACES DANS LES MATRICES GÉOLOGIQUES ET BIOLOGIQUES

présenté par :

- RAMDANI SAMIR et TACHOUCHE AMINA

soutenu le 23 juin 2017 devant le jury composé de :

Mr. A. MOUZALI	Professeur	U. S. D.-Blida 1	Président
Mr. T. AZLI	Chercheur principal	C.R.N.D	Rapporteur
Mr. M. MOUZAI	Chercheur principal	C.R.N.D	Co-Rapporteur
Mr. R. KHELIFI	Professeur	U. S. B.-Blida 1	Examineur

Blida 2017

Table des matières

Table des matières	ii
Table des figures	v
Liste des tableaux	vii
Remerciements	viii
Résumé	1
Introduction	1
1 Interaction du neutron et gamma avec la matière	4
1.1 Interaction du neutron avec la matière	4
1.1.1 Introduction Générale	4
1.1.2 Production des neutrons	4
1.1.3 Classification des neutrons	6
1.1.4 Les réactions des neutrons avec la matière	6
1.1.5 Les réactions produites par les neutrons thermiques et épithermiques	7
1.1.6 Les réactions produites par les neutrons rapides	9
1.2 interaction gamma avec la matière	10
1.2.1 Introduction	10
1.2.2 Effet photoélectrique	10
1.2.3 Diffusion Compton	11
1.2.4 Création de paire	12
2 La technique d'analyse par activation neutronique (NAA)	14
2.1 Principe de la technique NAA	14
2.2 Théorie de la technique NAA	18
2.2.1 Méthode relative	25
2.3 Réactions d'interférence	27
2.3.1 Interférence de premier ordre (type 1)	27
2.3.2 Interférence de premier ordre (type 2)	28
2.3.3 Interférence de second ordre	28
2.3.4 Erreur due au chevauchement des pics d'énergie semblable ou proche.	28
2.4 Sources d'erreurs en analyse par activation neutronique :	29

2.5	La spectrométrie gamma	30
2.5.1	Le détecteur Germanium	30
2.5.2	La préamplification	32
2.5.3	L'amplification	33
2.5.4	Le convertisseur analogique digital (ADC)	33
2.5.5	La représentation spectrale (spectrométrie) des photons	33
2.5.6	Logiciel de traitement de spectre	33
2.5.7	Etalonnage en énergie	34
2.5.8	Le temps mort	34
2.5.9	Bruit de fond	35
2.5.10	La limite de détection d'une méthode (L_D)	35
2.6	Quantification de l'incertitude liée aux résultats finaux :	35
2.6.1	Introduction	35
2.6.2	Le processus d'estimation de l'incertitude :	36
2.6.3	Incertaince de mesure :	36
2.6.4	Incertaince type :	37
2.6.5	Incertaince type composée :	37
2.6.6	Incertaince élargie :	37
2.6.7	Propagation des incertitudes :	37
2.7	Le critère de performance Z-score :	38
2.8	Avantages et inconvénients de la technique	38
2.9	Les diverses techniques d'analyse par activation neutronique	39
2.9.1	La technique K_0 -NAA :	40
2.9.2	La technique PGNAA (Prompt-Gamma Neutron Activation Analysis) :	40
2.9.3	Analyse par activation neutronique épithermique (ENAA) :	41
2.9.4	La technique de comptage des neutrons retardés (DNC) :	41
2.10	Domaines d'applications de la technique NAA	42
3	Partie expérimentale :	43
3.1	Préparation des échantillons	43
3.1.1	Le matériel utilisé	43
3.1.2	Description des échantillons de sol et de plante	44
3.1.3	Les étapes de la préparation des échantillons	45
3.1.4	Irradiation	46
3.1.5	Refroidissement des échantillons	47
3.1.6	Mesure par spectrométrie gamma	48
3.2	Etalonnage en énergie de l'installation de mesure	51
3.2.1	Etalonnage électronique	52
3.2.2	Etalonnage en énergie	52
3.2.3	Dépouillement	53
4	Résultats et discussions	57
4.0.4	Résultat d'analyse des plantes	58
4.0.5	Résultat d'analyse des sols	63

TABLE DES MATIÈRES

iv

Conclusion

69

Bibliographie

71

Bibliographie

73

Table des figures

1.1	Représentation schématique du flux de neutrons relative en fonction de l'énergie des neutrons dans un réacteur nucléaire.	5
1.2	Schéma des voies de sortie possibles des réactions neutroniques. (Baudry ; 2003).	7
1.3	Variation de la section efficace d'interaction en fonction de l'énergie incidente du neutron[6]	8
1.4	Schéma de l'effet photoélectrique	11
1.5	Schéma de la diffusion compton	11
1.6	Schéma de création de paire	12
2.1	Schéma de l'interaction d'un neutron avec un noyau par réaction (n, γ)	15
2.2	Schéma simplifié de la procédure d'analyse par l'activation neutronique. [21].	16
2.3	Schéma de désintégration du ^{24}Na [22].	17
2.4	Spectre de désintégration du ^{24}Na neutronique[22].	18
2.5	18
2.6	Variation du flux neutroniques en fonction de l'énergie des neutrons	21
2.7	Représentation des phases de croissance et de décroissance hors flux de la radio activité	22
2.8	Evolution de l'efficacité du détecteur HPGe en fonction de l'énergie du photon gamma	24
2.9	Schéma de la chaîne de comptage par spectrométrie gamma	31
2.10	Résolution d'un détecteur Germanium	32
2.11	La représentation spectrale (spectrométrie) des photons	34
2.12	Processus d'estimation de l'incertitude associée au mesurande.	36
2.13	Les sections efficaces du bore	41
2.14	les sections efficaces du cadmium	41
3.1	Arrangement des échantillons dans le paquet d'Aluminium	48
3.2	La chaîne de mesure spectrométrique	49
3.3	Détecteur dans son blindage	50
3.4	Chaîne de spectrométrie gamma	51
3.5	Courbe d'étalonnage en énergie	53
3.6	Fenêtre représentant des spectres	54
3.7	Pic sélectionné	54
3.8	Résultats d'analyse de spectre sous forme d'une courbe	55
3.9	Rapport de spectre (Gamma Vision)	56
4.1	z-score pour l' IPE180	58

4.2	z-score pour l'EPE172	59
4.3	z-score pour l' IPE1.	60
4.4	z-score pour l' IPE2	60
4.5	z-score pour l' IPE3	61
4.6	z-score pour l' IPE4	62
4.7	z-score pour l'ISE998	64
4.8	z-score pour l'ISE918	65
4.9	z-score pour l'ISE1	65
4.10	z-score pour l'ISE2	67
4.11	z-score pour l'ISE3	68
4.12	z-score pour l'ISE4	68

Liste des tableaux

2.1	Réaction d'interférence du premier ordre.	27
3.1	Un tableau indiquant la source et le type d'échantillon.	45
3.2	tableau des masses de l'échantillon des sols.	46
3.3	tableau des masses de l'échantillon des plants.	47
3.4	Les conditions de mesure choisies pour les plantes et les sols.	51
3.5	Raies gamma de Eu utilisées pour l'étalonnage.	52
4.1	Les caractéristiques de certains éléments dosés	57
4.2	Fractions Massique mesurées pour le matériau de contrôle IPE180	58
4.3	Fractions Massique mesurées pour le matériau de contrôle IPE172	59
4.4	Fractions Massique mesurées pour le matériau IPE1	59
4.5	Fractions Massique mesurées pour le matériau IPE2	61
4.6	Fractions Massique mesurées pour le matériau IPE3	61
4.7	Fractions Massique mesurées pour le matériau IPE4	62
4.8	Fractions Massique mesurées pour le matériau de contrôle ISE998	63
4.9	Fractions Massique mesurées pour le matériau de contrôle ISE918	64
4.10	Fractions Massique mesurées pour le matériau ISE1	66
4.11	Fractions Massique mesurées pour le matériau ISE2	66
4.12	Fractions Massique mesurées pour le matériau ISE3	67
4.13	Fractions Massique mesurées pour le matériau ISE4	69

Remerciements

C'est la zone réservée à vos remerciements et dédicaces ...

Résumé

Le travail réalisé porte sur l'application de la technique d'analyse par activation neutronique à la quantification des éléments mineurs et traces dans huit échantillons de plante et de sol, et l'évaluation des résultats d'analyse à travers un contrôle interne et externe. Le contrôle interne s'est effectué à l'aide de matériaux de référence dont la composition élémentaire est connue et dont la matrice est semblable à l'échantillon analysé. L'évaluation externe est assurée par le laboratoire hollandais WEPAL qui déterminera la compétence du laboratoire. Dans tous les cas, c'est le critère de performance z-score qui est utilisé. Pour les plantes, les éléments suivants ont été quantifiés : Br, Na, K, Rb, Zn et Co. Quant aux échantillons de sol, l'analyse a conduit à la quantification de quatorze éléments qui sont : Nd, Ce, La, Ba, As, Cs, Rb, Fe, Co, Na, Cr, Sb, Sc, et Zn. L'évaluation interne a montré que tous les éléments dosés que ce soit pour les plantes ou les sols affichaient des valeurs de z-score inférieures à 2. Même constat pour le test externe dit test de performance des laboratoires. Tous les échantillons analysés présentaient un z-score inférieur à 2, valeur en dessous de laquelle le résultat d'analyse est considéré comme satisfaisant. Ceci dénote de la qualité élevée de nos résultats d'analyse et la bonne maîtrise du protocole expérimental.

Introduction

Une décision qu'elle soit d'ordre politique, économique ou technique s'appuie souvent sur des résultats d'analyse de qualité c'est-à-dire présentant une exactitude et précision suffisamment élevées. C'est pourquoi il est exigé des laboratoires d'analyse, la vérification périodique de leur compétence en participant à des tests dit de performance. Les résultats de ces tests détermineront le niveau de compétence des laboratoires participants. C'est dans cette optique que le laboratoire d'analyse par activation neutronique du Centre de Recherche Nucléaire de Draria a reçu quatre échantillons de sol et quatre échantillons de plante fourni par l'Institut WEPAL un laboratoire accrédité hollandais spécialisé dans l'organisation des tests de performance. Pour l'analyse de ces huit échantillons, nous avons appliqué la technique d'analyse par activation neutronique instrumental. L'irradiation a été effectuée dans le canal central du réacteur de recherche NUR implanté à Draria. Pour vérifier la bonne exécution du processus d'analyse, un contrôle interne des résultats est effectué à travers l'analyse de matériaux de référence dont la composition élémentaire est connue. Pour vérifier la qualité de nos résultats d'analyse, le critère de performance z-score a été utilisé. Si la valeur absolue de z-score est inférieure ou égale à 2, la valeur mesurée est considéré satisfaisante. L'évaluation externe du laboratoire est assurée par l'institut WEPAL à travers l'emploi du même critère z-score. Ce document est composé de deux parties; la première partie traite du travail bibliographique entrepris et la seconde se rapporte aux opérations expérimentales réalisées. Dans la première partie, on décrit les phénomènes nucléaires et atomiques qui interviennent dans le processus d'analyse par activation neutronique qui sont respectivement les interactions neutron-matière et gamma-matière. Un chapitre est consacré aux notions de spectrométrie gamma qui est une technique de mesure permettant l'affichage et le traitement des spectres gamma issus de la désactivation des échantillons. La partie bibliographique intègre aussi les notions théoriques nécessaires à la détermination de l'incertitude associée à la fraction massique de l'élément quantifié. Dans la seconde partie du

mémoire, on décrit le matériel utilisé ainsi que les opérations du processus d'analyse réalisées. Les résultats d'analyse obtenus y sont commentés. Ce mémoire s'achève par une conclusion générale résumant le travail réalisé ainsi que nos observations et commentaires sur les résultats obtenus.

Chapitre 1

Interaction du neutron et gamma avec la matière

1.1 Interaction du neutron avec la matière

1.1.1 Introduction Générale

L'interaction d'un neutron avec la matière est caractérisée, en premier lieu, par son faible pouvoir ionisant par rapport aux autres particules élémentaires chargées. De par sa nature même, le neutron n'a pas d'interaction d'origine coulombienne avec les électrons du cortège. La seule forme d'interaction importante est celle du neutron avec les noyaux[1].

1.1.2 Production des neutrons

La principale source de neutrons provient des réacteurs nucléaires qu'ils soient à usage industriel ou expérimental. Pour être utilisables en analyse par activation neutronique, ces réacteurs doivent être équipés de canaux d'irradiation et, si possible d'un dispositif pneumatique ou hydraulique de transfert des échantillons pour être irradiés en réacteur . Ces dispositifs sont plus ou moins rapides (quelques secondes à quelques minutes) selon les possibilités de l'installation, en général conçue en fonction de la demi-vie des radio-isotopes que l'on souhaite analysés. L'intensité élevée du flux neutronique permet l'analyse des éléments présents à l'état de traces ou ultra-traces. Pour l'analyse des radioéléments de longue période, les échantillons sont introduits manuellement dans le site d'irradiation.

Les flux de neutrons peuvent atteindre 10^{17} n.cm⁻².s⁻¹. Ils sont de l'ordre de 10^{13} n.cm⁻².s⁻¹ pour les réacteurs NUR et Essalem. Dans les réacteurs nucléaires le flux n'est pas monoénergétique. Il se présente comme un spectre énergétique de neutrons dans l'intervalle 0,025 eV à plusieurs MeV.

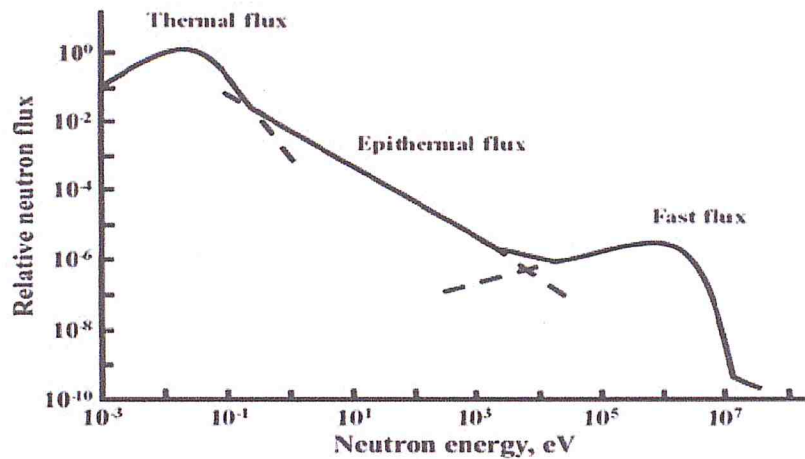


FIG. 1.1: Représentation schématisée du flux de neutrons relative en fonction de l'énergie des neutrons dans un réacteur nucléaire.

L'autre moyen de produire des neutrons sont les sources isotopiques. Elles apportent un moyen d'irradiation autonome et relativement moins coûteux ; par contre les volumes d'irradiation et les flux sont beaucoup plus faibles de l'ordre de 10^8 à 10^9 n.cm⁻².s⁻¹ pour une source de (α, n) de $3.7 \cdot 10^{11}$ Bq. Les neutrons émis ont une énergie de quelque MeV et doivent être thermalisés. Les principales sources isotopiques sont soit un radioisotope producteur de neutron tel que le Californium ^{252}Cf ($T=2,6$ ans), soit constitué du mélange d'un radionucléide particulier émetteur alpha avec du Bérium tels que $^{226}\text{Ra}(\text{Be})$, $^{239}\text{Pu}(\text{Be})$ ou bien $^{241}\text{Am}(\text{Be})$. Ces sources se prêtent bien aussi à l'utilisation industrielle de l'analyse par activation neutronique (NAA) pour le dosage rapide des éléments. En raison de la faiblesse des flux de neutrons, ces sources ne permettent pas l'analyse des éléments traces.

Les accélérateurs constituent la troisième voie de production des neutrons. Ces derniers sont issus des réactions nucléaires ; par exemple la réaction $^2\text{H}(d, n)^3\text{He}$ génère des neutrons de 2,5 MeV et l'intensité peut atteindre 10^{10} s⁻¹. La réaction $^3\text{H}(d, n)^4\text{He}$ génère des neutrons de 14 MeV et l'intensité se situe dans l'intervalle 10^9 à 10^{11} s⁻¹.

Ces sources sont généralement utilisées dans le domaine industriel pour le dosage rapide et en série de certains éléments légers par exemple l'oxygène[2].

1.1.3 Classification des neutrons

Les neutrons sont classés en fonction de leur vitesse. Celle-ci sera désignée par v et exprimées en m/s. À cette vitesse correspond, dans le domaine non relativiste, une énergie cinétique E_C , donnée par la formule :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.1)$$

On exprime habituellement E_c en eV.

Dans le domaine d'étude qui nous intéresse, nous distinguerons :

Les neutrons rapides : Ce sont les neutrons d'énergie cinétique supérieure à 1 MeV. L'exemple type de neutrons rapides est celui des neutrons de fission. Ceux-ci ne sont pas monocinétiques, mais distribués selon un spectre d'énergie.

Les neutrons épithermiques : Ce sont les neutrons dont l'énergie cinétique est comprise entre 0,5eV et 1 MeV.

Les neutrons thermiques : Ce sont les neutrons dont l'énergie cinétique moyenne est inférieure à 0,5 eV[3].

1.1.4 Les réactions des neutrons avec la matière

On occultera dans cette partie les interactions de diffusion élastique et inélastique du neutron avec la matière car n'intervenant pas dans le processus d'analyse par activation neutronique. Lors de l'absorption d'un neutron par un noyau cible, il se forme un noyau composé fortement excité. Cet état instable, d'une durée de vie très courte de l'ordre de 10^{-14} s, peut se désexciter selon plusieurs voies (figure (1.2)), en émettant des particules massiques associées ou non à des rayonnements gamma : les schémas de désexcitation suivants sont possible :

- La production des neutrons : réactions $(n, 2n)$, $(n, 3n)$, (n, xn) ;
- L'émission d'une particule chargée légère : (n, H) , $(n, {}^2H)$, $(n, {}^3H)$, $(n, {}^3He)$, $(n, {}^4He)$;
- La production de fragments de fission associés à des neutrons et des gamma : réaction (n, f) ;

- L'émission de rayonnements gamma : réaction (n, γ) , gamma prompt ou de réaction. Ce type de réaction est appelée réaction de capture radiative[4].

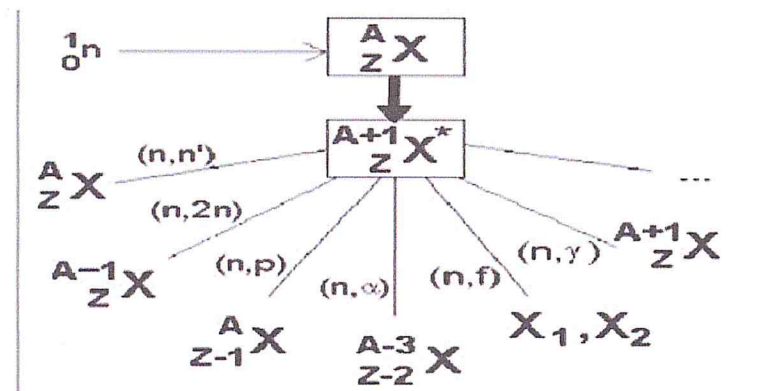


FIG. 1.2: Schéma des voies de sortie possibles des réactions neutroniques. (Baudry ; 2003).

X : noyau cible

Z : nombre de protons

A : nombre de nucléons

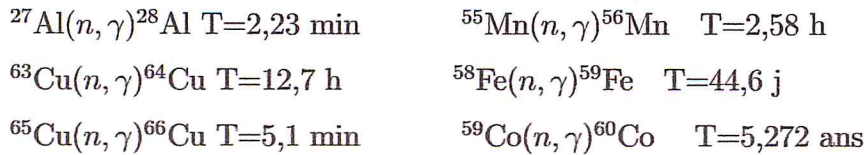
n : neutron γ : gamma de capture.

1.1.5 Les réactions produites par les neutrons thermiques et épithermiques

Réaction de capture radiative (n, γ) :

Pour la quantification des éléments traces, la technique NAA utilise principalement la réaction (n, γ) . En effet, cette réaction est la plus probable parmi les réactions du neutron avec la matière. Elle est essentiellement due aux neutrons de faible énergie (neutrons thermiques et épithermiques). Cette réaction conduit à des isotopes qui ont un neutron de plus dans leur noyau que les isotopes stables qui leur ont donné naissance et dont ils conservent les propriétés chimiques. Il est possible de créer par réaction (n, γ) près de 200 isotopes radioactifs, dont la moitié se prête à l'analyse par activation neutronique. Ce type de réaction nucléaire est le plus utilisé en analyse par activation neutronique[3].

Exemples :



La section efficace qui représente la probabilité d'interaction des neutrons avec les différents noyaux est souvent notée σ . Elle s'exprime en unité de surface (cm^2) ou plus couramment en barn avec $1\text{barn} = 10^{-24}cm^2$ [5].

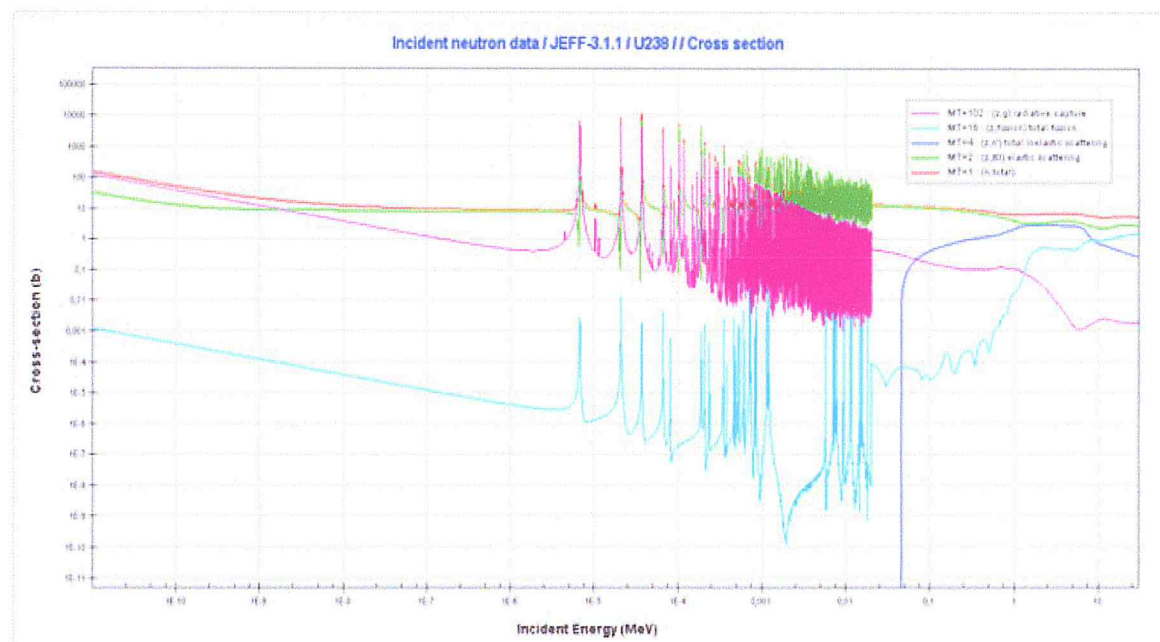


FIG. 1.3: Variation de la section efficace d'interaction en fonction de l'énergie incidente du neutron[6] .

Les sections efficaces de capture radiative sont, en règle générale, d'autant plus grandes que les neutrons sont moins rapides.

On pourra observer un comportement que l'on retrouve de façon plus ou moins systématique pour toutes les courbes de sections efficaces de capture radiative[7] :

1/ un comportement général dit en "1/v", c'est-à-dire inversement proportionnel à la vitesse des neutrons; cette loi est le plus souvent bien suivie par les sections efficaces de capture radiative dans le domaine des neutrons thermiques, c'est-à-dire en dessous de l'électronvolt ;

2/ un comportement complexe avec une courbe présentant de nombreux "pics" passablement

irréguliers dans le domaine épithermique, typiquement entre quelques eV et quelques KeV ; ces pics sont appelés “résonances”.

Réaction de fission(n, f) :

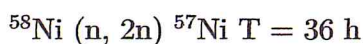
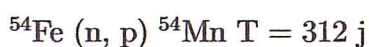
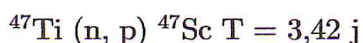
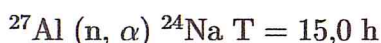
La réaction de fission se produit pour des matériaux à Z élevé tel que l'uranium ou le thorium. La capture d'un neutron conduit à la scission du noyau et à la production de fragments lourds ainsi que de nucléons de grande énergie cinétique ; par exemple la fission de ^{235}U libère une énergie de l'ordre de 200 MeV qui est distribuée entre les fragments de fission, des neutrons émis (2 ou 3), des particules β provenant de la désintégration radioactive des fragments de fission et des photons[8]

Lorsque l'uranium (ou autre matière fissile) est présent dans l'échantillon soumis à l'analyse, les éléments issus des réactions de fission engendrent des erreurs systématiques dans la détermination de la fraction massique des nuclides présents dans l'échantillon ; par exemple le radioisotope ^{140}La est généré par la réaction de fission et provient aussi de la réaction de capture du neutron avec l'isotope ^{139}La [9].

1.1.6 Les réactions produites par les neutrons rapides

Les neutrons d'énergie supérieure (en général à 1 MeV) peuvent produire des réactions de type (n, p), (n, α), (n, 2n), (n, n)... dans lesquelles une ou plusieurs particules peuvent être éjectées du noyau, ce qui conduit à un radio-isotope de nature chimique différent de l'élément cible[10].

Exemples :



Les réactions (n, p) et (n, α) se produisent surtout avec des neutrons rapides car ces réactions sont le plus souvent des réactions à seuil (endoénergétique). L'énergie cédée à la particule chargée dans le noyau doit être suffisante pour que cette particule puisse franchir la barrière de potentiel du noyau. Mais pour quelques noyaux légers, les réactions (n, p) et (n, α) sont exoénergétique, elles peuvent être produits par des neutrons thermiques[11].

Les réactions induites par les neutrons rapides de type (n, α) ou (n, p) sont des réactions parasite dite interférente car elles influent sur l'exactitude de la fraction massique de l'élément quantifié. [12].

1.2 interaction gamma avec la matière

1.2.1 Introduction

Les photons gamma sont des particules neutres qui ne peuvent être détectés que s'ils interagissent avec un matériau détecteur en cédant tout ou partie de leur énergie à un ou plusieurs électrons du milieu. Le type d'interaction dépend du matériau traversé et de l'énergie du photon incident. Il peut se produire trois processus d'interaction dont l'occurrence est régie par des lois statistiques.

1.2.2 Effet photoélectrique

Appelé aussi effet d'absorption total, ce type d'interaction conduit à la disparition totale du photon après son interaction avec le cortège électronique de l'atome, et l'apparition d'un électron éjecté des couches électroniques profondes de l'atome. Cet électron est généralement libéré de la couche K[13]. Il emporte une énergie cinétique E_c qui est égale à l'énergie du photon incident (E_γ) diminuée de l'énergie de liaison de l'électron sur sa couche (E_K). L'atome se retrouve donc ionisé. Le réarrangement électronique instantané provoque soit un rayonnement X de fluorescence caractéristique de l'atome (qui est généralement absorbé dans le Ge), soit, plus rarement, une émission d'un électron Auger [14].

Etat initial : un photon γ d'énergie E_γ .

Etat final : un électron d'énergie cinétique

$$E_c = E_\gamma - E_K \quad (1.2)$$

un photon X d'énergie E_K .

Remarque :

Il y a effet photoélectrique si $E_\gamma > E_K$ [16].

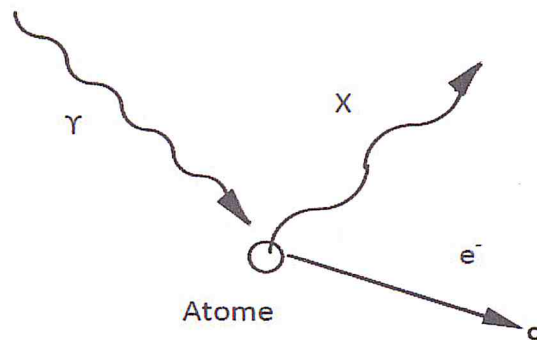


FIG. 1.4: Schéma de l'effet photoélectrique

1.2.3 Diffusion Compton

C'est un choc de nature élastique sur un électron du cortège électronique de l'atome. Lors d'une interaction Compton, le photon incident d'énergie E_γ perd une partie de son énergie [15] qui est transférée à un des électrons de l'atome. Le plus souvent, cette interaction se produit avec les électrons des couches externes de l'atome (les moins liés) car ils sont les plus nombreux. On considère donc ces électrons comme libres et initialement au repos.

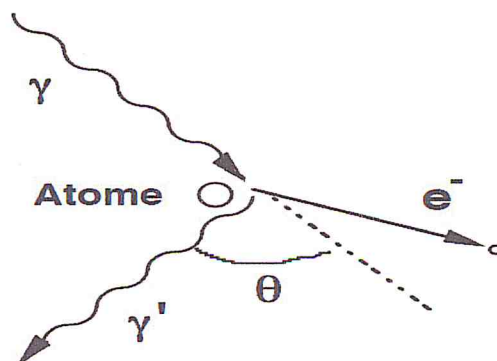


FIG. 1.5: Schéma de la diffusion Compton

Etat initial : un photon γ d'énergie E_γ ,

un électron libre au repos.

Etat final : un photon γ' d'énergie

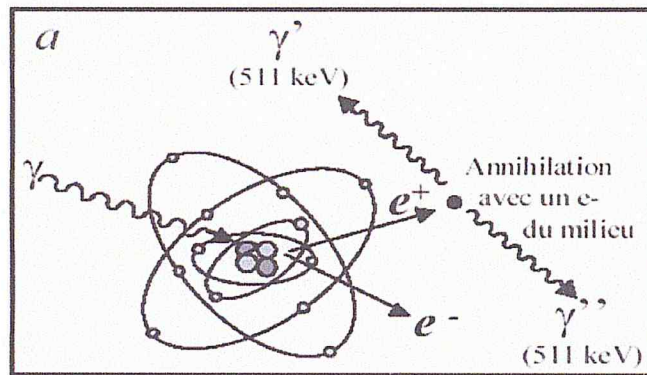


FIG. 1.6: Schéma de création de paire

$$E_{\gamma'} = \frac{E_{\gamma}}{1 + \alpha(1 - \cos(\theta))} \quad (1.3)$$

avec

$$\alpha = \left(\frac{E_{\gamma}}{m_0 c^2} \right) \quad (1.4)$$

un électron d'énergie

$$E_{e^-} = E_{\gamma} - E_{\gamma'} = E_{\gamma} \left(\frac{\alpha(1 - \cos(\theta))}{1 + \alpha(1 - \cos(\theta))} \right) \quad (1.5)$$

Remarques :

- Le photon diffusé peut provoquer à son tour un autre effet Compton ou, si son énergie est suffisante, être absorbé par effet photo-électrique.
- L'électron éjecté perd son énergie par excitation et ionisation[16].

1.2.4 Création de paire

Il est nommé aussi processus de matérialisation du photon gamma. Dans ce processus, le photon d'énergie supérieure à 1022 KeV va disparaître pour créer une paire électron/ positron comme le montre la figure FIG 2.3. Le positron est ralenti dans le matériau traversé suite aux collisions multiples et s'annihile à son tour pour produire deux photons de 511 KeV[15] émis dans le sens opposé.

Etat initial : un photon γ d'énergie E_γ

Etat final : un électron et un positron d'énergie cinétique totale :

$$E_{e^-} + E_{e^+} = E_\gamma - 2m_0c^2 \quad (1.6)$$

La création de paires ne pourra donc avoir lieu que si $E_\gamma \geq 2m_0c^2$

Remarque : dans cette formule on néglige l'énergie de recul prise par le noyau [13].

Les trois types d'interaction décrits peuvent se produire simultanément dans le détecteur Ge utilisé pour détecter les photons γ . Seule la création de paire possède un seuil en énergie et ne peut se produire que pour des photons γ d'énergie supérieure à deux fois l'énergie de masse d'un électron ($2 \times 0.511 \text{ MeV} = 1.022 \text{ MeV}$). L'importance relative de ces trois types d'interactions dépend de la nature du détecteur employé et de l'énergie du rayonnement γ .

Chapitre 2

La technique d'analyse par activation neutronique (NAA)

2.1 Principe de la technique NAA

L'activation neutronique est une technique d'analyse nucléaire multi-élémentaire. Son principe consiste à irradier l'échantillon à analyser par un flux de neutrons (thermiques, épithermiques ou rapides) et à mesurer ensuite l'activité des rayonnements gammas émis par le radionucléide lors de sa décroissance[19]. Le nombre de radionucléides créés sont directement proportionnelles au nombre d'atomes de l'élément irradié qui peut de cette manière être dosé[18].

L'analyse par activation neutronique est utilisée pour la détermination des éléments majeurs, mineurs et traces. Comparativement aux autres techniques analytiques[19] telles que la Spectrométrie d'Absorption Atomique (AAS), la Spectrométrie de Masse à Plasma couplée par induction/Spectrométrie d'Emission Atomique (ICP-MS/AES) et l'Absorption Atomique à Vapeur Froide/Spectrométrie de Fluorescence atomique (CVAA/AFS), cette technique présente une grande sensibilité et une bonne sélectivité pour un grand nombre d'éléments. Elle est l'une des méthodes d'analyse chimique les plus sensibles, qui permet d'étudier la présence de traces infimes de constituants ou d'impuretés dans diverses matrices. Elle possède deux variantes; l'une sans séparation radiochimique, et dans ce cas elle est dite non destructive, ou bien avec séparation radiochimique après l'irradiation, si les éléments majeurs de la matrice subissent une très forte activation par rapport aux éléments à doser[20].

L'irradiation peut être continue, pulsée ou cyclique. L'irradiation continue consiste en l'utili-

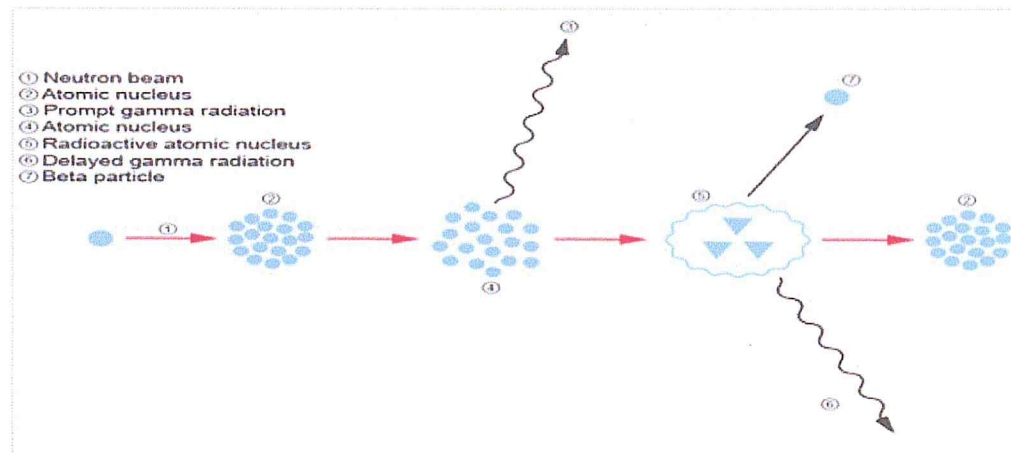


FIG. 2.1: Schéma de l'interaction d'un neutron avec un noyau par réaction (n, γ)

sation d'un flux constant. L'irradiation pulsée est générée par des réacteurs capables de générer des paquets de neutrons. Les irradiations peuvent être produites dans un réacteur nucléaire, un accélérateur ou à partir des radio-isotopes ; Les réacteurs sont les plus utilisés puisqu'ils permettent de générer une source de neutron puissante. Le nucléide stable (2) percuté par un neutron (1) produit le nucléide composé (4) avec un photon γ prompt(3) appelé aussi gamma de réaction ; le nucléide composé produit après un court laps de temps un nucléide instable radioactive (5) et pour se stabiliser, il émet des particules β (7) et γ appelée gamma de décroissance ou retardé (6). Ces derniers sont ensuite détectés et quantifiés à l'aide d'une instrumentation de mesure appropriée appelée système de spectrométrie gamma.

On distingue deux voies d'analyse pour la quantification des éléments :

- La voie absolue
- La voie relative

La voie absolue emploie une relation directe entre le taux de comptage et la masse de l'élément dans l'échantillon. Elle est rarement utilisée à cause de la connaissance imparfaite du flux de neutrons et de sa fluctuation dans l'espace et dans le temps.

La méthode relative consiste à comparer l'activité de l'échantillon à analyser à celle d'un standard (étalon) irradié et mesuré dans les mêmes conditions que l'échantillon, et présentant une matrice si possible comparable.

Les étapes généralement suivies au cours de la procédure d'analyse sont représentées dans l'organigramme suivant.

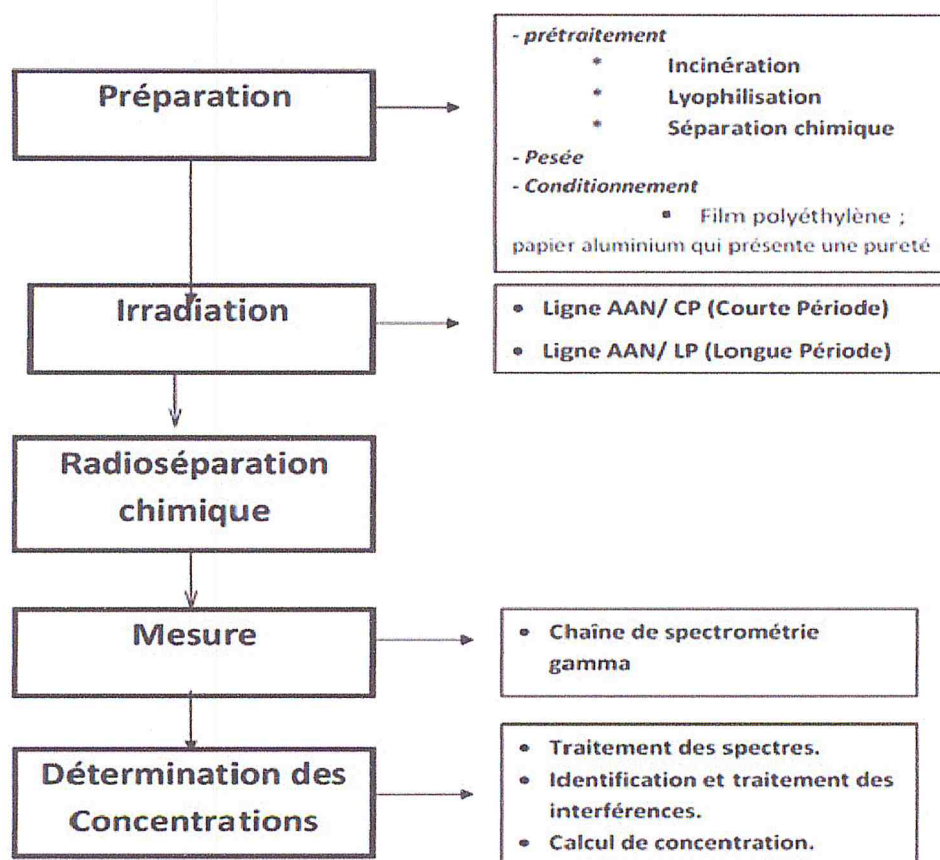


FIG. 2.2: Schéma simplifié de la procédure d'analyse par l'activation neutronique. [21].

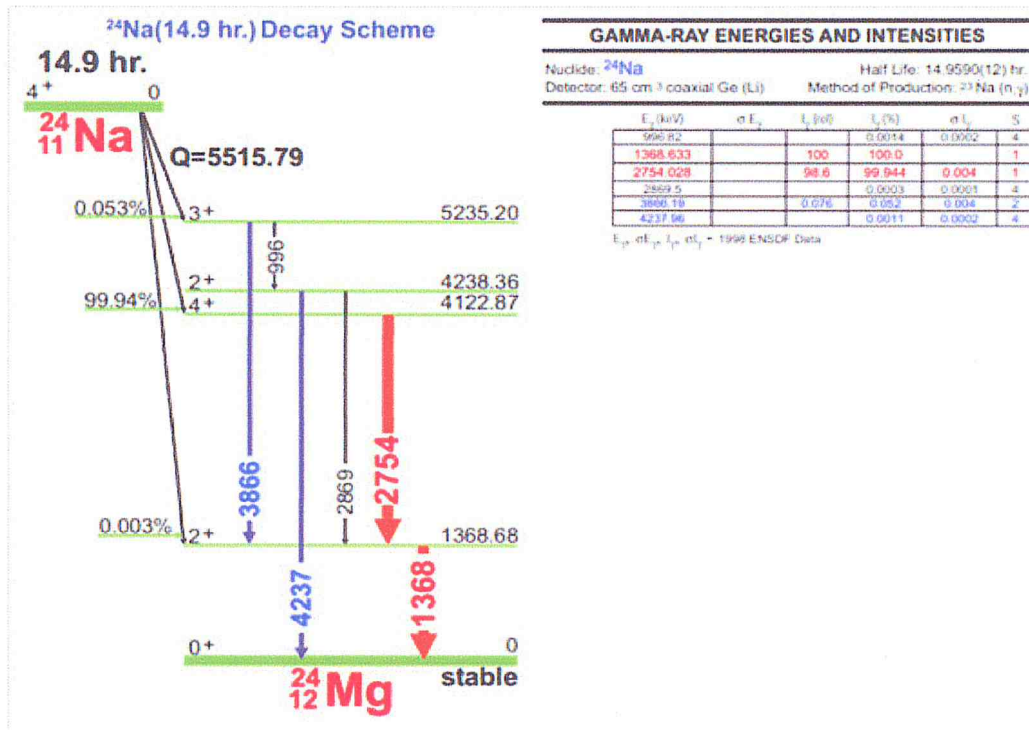


FIG. 2.3: Schéma de désintégration du ²⁴Na[22].

Lyophilisation : Procédé de conservation d'une substance, d'un corps, consistant en une congélation rapide et une déshydratation presque totale du produit concerné, qui est ensuite conservé sous vide à la température ambiante et retrouve ses qualités et propriétés premières par simple addition d'eau.

Exemple :

L'exemple suivant de la figure FIG 3.3 représente la réaction nucléaire produite par un neutron qui percute un atome de sodium :

L'atome de sodium heurté par un neutron se transforme par réaction de capture radiative en l'isotope ²⁴Na qui émet une particule bêta et des rayons gamma afin de retrouver l'état fondamental. La figure suivante représente le schéma de désintégration de l'atome de sodium.

²⁴Na peut être identifié par ces pics d'absorption totale 1368,6 MeV et 2754 KeV apparaissant sur le spectre suivant :

On voit apparaître sur le spectre du sodium les pics de simple et double échappement générés par les raies gamma d'énergie 1368 KeV et 2754 KeV.

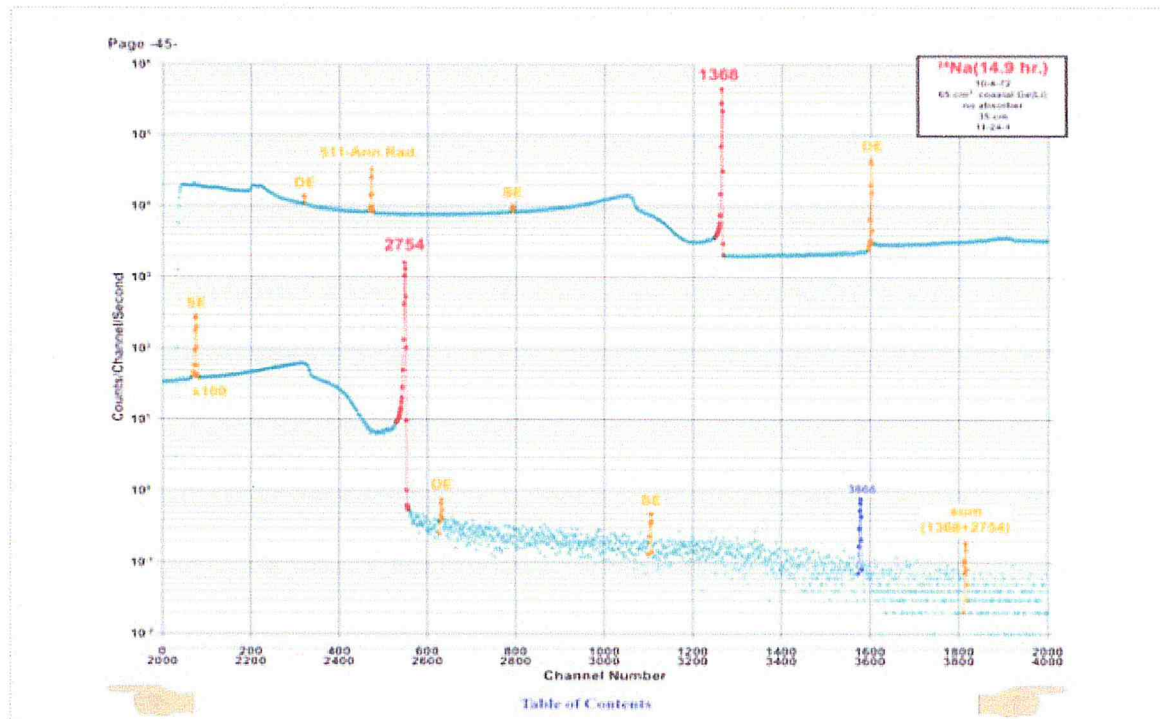


FIG. 2.4: Spectre de désintégration du ^{24}Na neutronique[22].

2.2 Théorie de la technique NAA

Croissance et décroissance sous flux neutronique

Cas d'une seule décroissance

Pour un noyau de section efficace σ_1 -exprimé généralement en barns : $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^{-2}$ -bombardé par des neutrons de flux ϕ_n (en neutrons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), le taux d'absorption sera égal au produit $\sigma_1 \phi_n$. Pour N_1 noyaux irradiés pendant un temps dt , le nombre de noyaux radioactifs créés est $N_1 \sigma_1 \phi_n dt$ et en tenant compte de la décroissance radioactive de probabilité λ on obtient le schéma suivant :

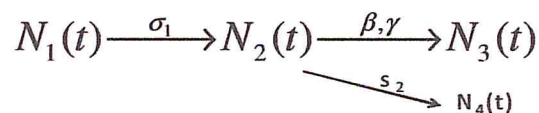


FIG. 2.5:

- Le processus de croissance et de décroissance sous flux neutronique est traduit par le

système d'équations différentielles suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= -N_1 \cdot \sigma_1 \cdot \Phi_n \\ \frac{dN_2}{dt} &= N_1 \cdot \sigma_1 \cdot \Phi_n - \lambda_2 \cdot N_2 - \sigma_2 \cdot N_2 \cdot \Phi_n\end{aligned}\quad (2.1)$$

$N_1(t)$ représente le nombre de noyaux restant à l'instant t et $N_2(t)$ le nombre de noyaux radioactifs produit à l'instant t

La solution du système d'équations différentielles précédent est pour la première équation :

$$N_1(t) = N_1(0) \cdot e^{-\sigma_1 \Phi_n t} \quad (2.2)$$

On remplace cette solution dans la seconde équation :

$$\frac{dN_2(t)}{dt} + (\lambda_2 + \sigma_2 \cdot \Phi_n) \cdot N_2(t) = N_1(t) \cdot \sigma_1 \cdot \Phi_n \quad (2.3)$$

Généralement l'activation neutronique en réacteur conduit toujours à faire les approximations suivantes : $\sigma_1 \phi_n t \approx 0$ et $\lambda_2 \gg \sigma_2 \phi_n$; alors l'équation (2) devient :

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = N_1(0) \sigma_1 \phi_n - \lambda_2 N_2 \quad (2.4)$$

La solution de l'équation différentielle ci-dessus est :

$$N_2(t) = \frac{\sigma_1 \cdot \Phi_n \cdot N_1(0)}{\lambda_2} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (2.5)$$

Cas de plusieurs décroissances sous flux

- La solution pour n cascades est la suivante :

$$\begin{aligned}N_n(t) &= \Lambda_1^* \cdot \Lambda_2^* \dots \Lambda_{n-1}^* \cdot N_1(0) \cdot \sum_{i=1}^{i=n} C_i \cdot e^{-\Lambda_i \cdot t} \\ C_i &= \prod_{j=1}^{j=n} \frac{1}{\Lambda_j - \Lambda_i} \rightarrow (j \neq i)\end{aligned}\quad (2.6)$$

avec

$$\Lambda_i = \lambda_i + \sigma_i \phi_n \quad (2.7)$$

$$\Lambda_j = \lambda_j + \sigma_j \phi_n \quad (2.8)$$

λ_i : constante de décroissance partiel.

σ_i : section efficace de réaction partielle.

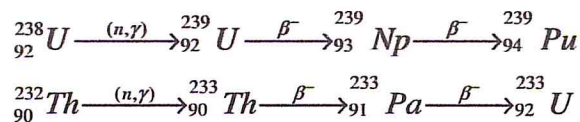
Appliquons la solution généralisée de Bateman au cas de deux cascades, l'équation de $N_2(t)$ s'écrira :

$$N_2(t) = \frac{\sigma_1 \cdot \Phi_n \cdot N_1(0)}{\lambda_2 - \sigma_1 \cdot \Phi_n} \cdot (e^{-\sigma_1 \Phi_n t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (2.9)$$

Appliquons la solution généralisée de Bateman au cas de trois cascades :

Pour le dosage de certains éléments tel que l'uranium ou le thorium, il est plus intéressant de déterminer le comptage du radioélément qui apparaît après la seconde cascade.

Exemple :



- L'application de la solution généralisée de Bateman pour la détermination du nombre de noyaux $N_3(t)$ donne l'expression suivante :

- On supposant que $\sigma_1 \phi_n \approx 0$ qui est généralement vrai, l'expression de $N_3(t)$ devient :

$$N_3(t) = \frac{\sigma_1 \cdot \Phi_n \cdot N_1(0)}{\lambda_3 \cdot (\lambda_2 - \lambda_3)} \left[\lambda_2 \cdot (1 - e^{-\lambda_3 t}) - \lambda_3 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}) \right] \quad (2.10)$$

Expression de la technique d'analyse par activation neutronique

Prenons l'exemple de deux cascades sur lequel repose la plupart des analyses effectuées par activation neutronique.

$$N_2(t) = \frac{\sigma_1 \cdot \Phi_n \cdot N_1(0)}{\lambda_2} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (2.11)$$

L'activité du noyau 2 est égale à

$$A_2(t) = \lambda_2 \cdot N_2(t) \quad (2.12)$$

Ainsi l'expression de $A_2(t)$ sera :

$$A_2(t) = \sigma_1 \cdot \Phi_n \cdot N_1(0) \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (2.13)$$

L'activité du noyau 2 pour une durée d'irradiation t_i est donnée par l'expression suivante

$$A_2(t_i) = \sigma_1 \cdot \Phi_n \cdot N_1(0) \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) \quad (2.14)$$

Cependant dans le réacteur, l'échantillon est soumis non seulement aux neutrons thermiques mais aussi aux neutrons épithermiques

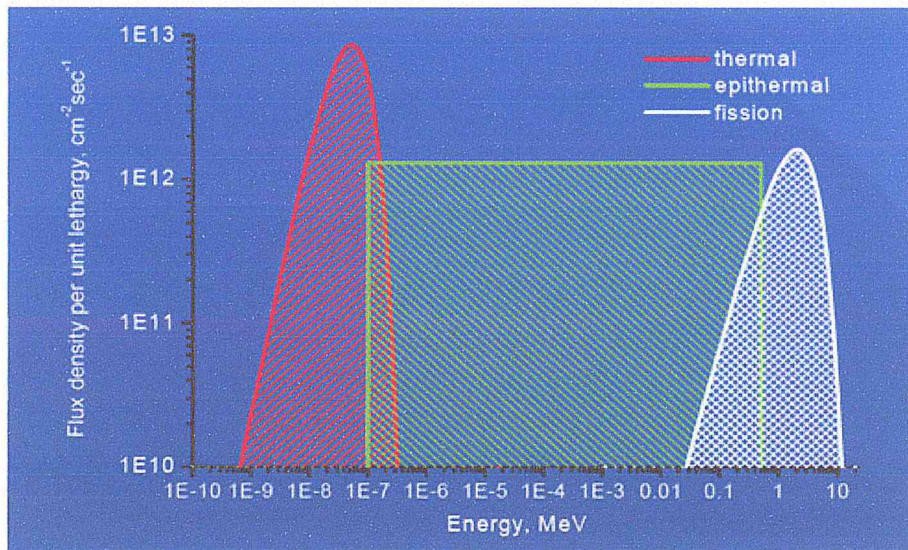


FIG. 2.6: Variation du flux neutroniques en fonction de l'énergie des neutrons

Dans l'expression de $A_2(t)$, il faut ajouter la composante épithermique qui contribue aussi

aux réaction (n, gamma). L'expression de $A_2(t)$ devient :

$$A_2(t_i) = N_1(0) \cdot (\sigma_1 \cdot \Phi_i + I \cdot \Phi_e) \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) \quad (2.15)$$

• $A_2(t)$ représente l'activité du noyau 2 exprimée en désintégration par seconde obtenue après un temps t d'irradiation. Après un temps t de décroissance hors flux, l'activité deviendra :

$$A_2(t) = A_2(t_i) e^{-\lambda_2 t} \quad (2.16)$$

En remplaçant $A_2(t_i)$ par son expression, on obtient :

$$A_2(t) = N_1(0) \cdot (\sigma_1 \cdot \Phi_i + I \cdot \Phi_e) \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) \cdot e^{-\lambda_2 t} \quad (2.17)$$

La durée du refroidissement de échantillon doit être choisie de façon optimale c'est à dire permettre la manipulation de l'échantillon radioactif tout en évitant que le radioélément à analyser disparaisse dans le bruit de fond. L'activité de l'échantillon se met alors à décroître. La figure FIG 3.7 illustre la décroissance de l'activité[23].

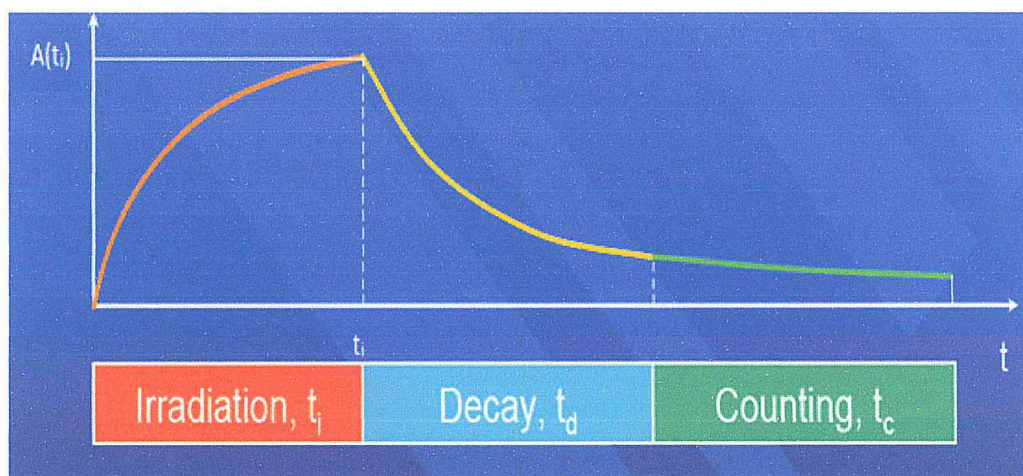


FIG. 2.7: Représentation des phases de croissance et de décroissance hors flux de la radio activité

• Le nombre de noyaux de l'isotope soumis à l'irradiation $N_1(0)$ peut être remplacé par l'expression :

$$N_1(0) = \frac{Na.m.\theta}{A} \quad (2.18)$$

Où :

- N_a : Nombre d'Avogadro
- m : masse de l'élément à doser dans l'échantillon
- θ : rapport isotopique
- A : masse atomique de l'élément

L'expression de l'activité du noyau 2 devient :

$$A_2(t) = \frac{Na.m.\theta}{A} . (\sigma_1 . \Phi_i + I . \Phi_e) . (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) . e^{-\lambda_2 t} \quad (2.19)$$

Cette activité est exprimée en becquerel ou désintégration/seconde.

Pour exprimer l'activité en photons d'énergie E par seconde, on définit le terme appelé taux de branchement représenté par le caractère γ qui traduit la probabilité d'émission des photons gamma d'énergie E par désintégration.

L'activité émise exprimée en photon/sec sera :

$$A_2(t) = \frac{Na.m.\theta}{A} . \gamma(E_\gamma) . (\sigma_1 . \Phi_i + I . \Phi_e) . (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) . e^{-\lambda_2 t} \quad (2.20)$$

Pour déterminer l'activité photonique détectée, il est nécessaire d'introduire la notion d'efficacité du détecteur représentée par le caractère $\xi(E)$ qui est une fonction dépendant de l'énergie du photon et de la distance source/détecteur. L'efficacité est définie comme l'activité des photons d'énergie E détectée sur le pic photoélectrique divisé par l'activité des photons d'énergie E émis par le radio-isotope.

La figure suivante montre la variation de l'efficacité d'un détecteur germanium avec fenêtre en aluminium en fonction de l'énergie du photon.

L'activité détectée est donnée par l'expression suivante :

$$A_2(t) = \frac{Na.m.\theta}{A} . \gamma(E_\gamma) . \xi(E_\gamma) . (\sigma_1 . \Phi_i + I . \Phi_e) . (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) . e^{-\lambda_2 t} \quad (2.21)$$

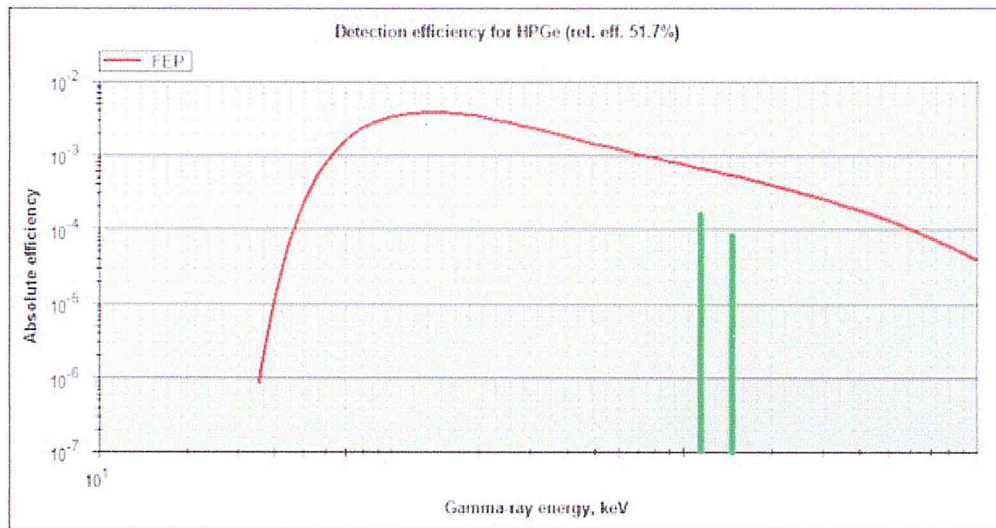


FIG. 2.8: Evolution de l'efficacité du détecteur HPGe en fonction de l'énergie du photon gamma

Soit $C(E_\gamma)$, le nombre de photons d'énergie E collecté sur le pic photoélectrique. Il est donné par l'expression suivante :

$$C(E_\gamma) = \int_{t_1}^{t_2} A_2(t) dt \quad (2.22)$$

La solution est la suivante :

$$C(E_\gamma) = \frac{Na.m.\theta}{A} \cdot \gamma(E_\gamma) \cdot \xi(E_\gamma) (\sigma_1 \cdot \Phi_i + I \cdot \Phi_e) \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) \cdot \frac{e^{-\lambda_2 t_1}}{\lambda_2} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 (t_2 - t_1)}) \quad (2.23)$$

Posons : t_d (durée de la décroissance) = t_1 et t_m (durée de la mesure) = $t_2 - t_1$

l'expression de $C(E_\gamma)$ devient :

$$C(E_\gamma) = \frac{Na.m.\theta}{A} \cdot \gamma(E_\gamma) \cdot \xi(E_\gamma) (\sigma_1 \cdot \Phi_i + I \cdot \Phi_e) \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) \cdot \frac{e^{-\lambda_2 t_d}}{\lambda_2} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t_m}) \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned}
 F_i &= (1 - e^{-\lambda_2 t_i}) \\
 A_s^d (sat) &= \frac{Na\theta}{A} \cdot \gamma(E_\gamma) \cdot \xi(E_\gamma) \cdot (\sigma_1 \Phi_i + I\Phi_e) \\
 F_d &= e^{-\lambda_2 t_d} \\
 F_m &= \frac{1}{\lambda_2} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t_m})
 \end{aligned}$$

Avec :

A_s^d : Activité spécifique détectée à saturation de l'élément à doser

F_d : facteur de décroissance

F_m : facteur de mesure

F_i : facteur d'irradiation

La masse de l'élément à doser dans l'échantillon est tirée de l'équation précédente :

$$m = \frac{C(E_\gamma)}{A_s^d (sat) \cdot F_i \cdot F_d \cdot F_m} \quad (2.25)$$

Cette expression montre que m dépend étroitement de la mesure précise de l'efficacité de l'installation de mesure et des flux de neutrons thermiques et épithermiques.

Cependant les flux du réacteur varient d'une expérience à une autre et peuvent être sources d'erreurs systématiques. C'est pourquoi on utilise des standards mono ou multiéléments qui seront irradiés dans les mêmes conditions que l'échantillon à analyser.

2.2.1 Méthode relative

La méthode relative utilise des étalons dont la fraction massique des éléments qui les composent est connue. L'échantillon et l'étalon appelé aussi standard sont irradiés et mesurés dans les mêmes conditions [25].

Elle est dite relative car la quantification de l'élément d'intérêt est obtenue en la comparant à une masse connue de l'élément contenue dans le standard.

L'expression de la masse de l'élément dans le standard s'écrira :

$$m_s = \frac{C_s(E_\gamma)}{A_{ss}^d(sat) \cdot F_{is} \cdot F_{ds} \cdot F_{ms}} \quad (2.26)$$

L'expression de la masse de l'élément dans l'échantillon s'écrira :

$$m_e = \frac{C_e(E_\gamma)}{A_{se}^d(sat) \cdot F_{ie} \cdot F_{de} \cdot F_{me}} \quad (2.27)$$

les seconds indices s et e représentent respectivement le standard et l'échantillon.

Les termes qui restent constant entre le standard et l'échantillon sont :

$$\begin{aligned} A_{ss}^d(sat) &= A_{se}^d(sat) \\ F_{is} &= F_{ie} \\ F_{ms} &= F_{me} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Les Paramètres physiques identiques sont :

1. Les même conditions d'irradiation
2. les même conditions de mesure

L'équation prendra alors la forme suivante :

$$\frac{m_e}{m_s} = \frac{C_e(E_\gamma) / F_{de}}{C_s(E_\gamma) / F_{ds}} \quad (2.29)$$

Comptage corrigée de la décroissance écrite :

$$C(E_\gamma, 0) = \frac{C(E_\gamma)}{F_d} \quad (2.30)$$

Soit c : la fraction massique de l'élément dans l'échantillon, $c = m/M$

M_e : masse de l'échantillon

M_s : masse du standard

$$c_e = c_s \cdot \frac{M_s}{M_e} \cdot \frac{C_e(E_\gamma, 0)}{C_s(E_\gamma, 0)} \quad (2.31)$$

L'expression peut être réécrite de la façon suivante :

$$c_e = \frac{C_e(E_\gamma, 0) / M_e}{C_s(E_\gamma, 0) / (c_s \cdot M_s)} \quad (2.32)$$

2.3 Réactions d'interférence

Ce type de réactions affecte le comptage sous le pic photoélectrique. Ils sont classés en deux catégories : les interférences de premier ordre et les interférences de second ordre.

2.3.1 Interférence de premier ordre (type 1)

Elle est causée principalement par les réactions induites par les neutrons rapides de type (n, alpha) ou (n, proton). Le radioélément généré par ce type de réaction est le même que celui généré par les neutrons thermiques à travers la réaction (n, gamma).

TAB. 2.1: Réaction d'interférence du premier ordre.

Réaction d'analyse	Réaction d'interférence du premier ordre
$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	$^{24}\text{Mg}(n,\text{proton})^{24}\text{Na}$; $^{27}\text{Al}(n,\text{alpha})^{24}\text{Na}$
$^{26}\text{Mg}(n,\gamma)^{27}\text{Mg}$	$^{27}\text{Al}(n,\text{proton})^{27}\text{Mg}$; $^{30}\text{Si}(n,\text{alpha})^{27}\text{Mg}$
$^{37}\text{Cl}(n,\gamma)^{38}\text{Cl}$	$^{41}\text{K}(n,\text{alpha})^{38}\text{Cl}$
$^{45}\text{Sc}(n,\gamma)^{46}\text{Sc}$	$^{46}\text{Ti}(n,\text{proton})^{46}\text{Sc}$
$^{51}\text{V}(n,\gamma)^{52}\text{V}$	$^{55}\text{Mn}(n,\text{alpha})^{52}\text{V}$

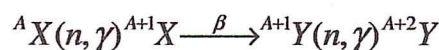
- Dans les sites d'irradiation choisis, le flux de neutrons rapides est faible devant celui des neutrons thermiques. De plus, les réactions (n, p) et (n, alpha) présentent une section efficace généralement négligeable devant celle induisant les réactions de capture radiative. Il en résulte que le comptage issu de ces réactions d'interférences est généralement négligeable devant celui généré par la réaction (n, gamma), excepté pour le cas où l'élément interférent présente une fraction massique très élevée qui peut compenser la faiblesse de la section efficace.

2.3.2 Interférence de premier ordre (type 2)

Un autre type d'interférence de premier ordre est représenté par la réaction de fission des neutrons thermiques avec l'uranium ^{235}U . Dans certains cas, le radioisotope créé par capture radiative du neutron est aussi un produit de la réaction de fission. C'est le cas du ^{140}La , ^{153}Sm et ^{99}Mo . L'irradiation d'un moniteur d'uranium simultanément avec l'échantillon et le standard peut corriger cette erreur. L'erreur peut devenir significative lorsque la concentration de l'uranium dépasse le seuil de 50 ppm. Dans ce cas, l'analyse des terres rares qui peuvent être aussi des produits de fission nécessite la séparation de l'uranium avant de procéder à l'irradiation. Cette séparation ne doit pas affecter la concentration des terres rares qui doivent être dosées.

2.3.3 Interférence de second ordre

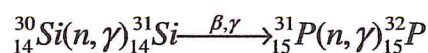
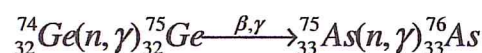
Ce type d'interférence à la forme suivante :



Cette source d'erreur est particulièrement importante lorsque le premier nuclide de la réaction est majoritaire dans la matrice et l'élément ${}^{A+1} Y$ est celui à analyser.

Par exemple le dosage de l'arsenic dans un cristal de germanium

Exemple d'interférence du second ordre



2.3.4 Erreur due au chevauchement des pics d'énergie semblable ou proche.

Deux radio-isotopes peuvent émettre des gammas de même énergie :

Exemple : ^{75}Se et le ^{203}Hg émettent la raie gamma 279 KeV. Cette raie est la seule émise par le mercure. L'analyse du mercure nécessite l'utilisation d'un moniteur de sélénium pour éliminer le comptage provenant du sélénium en utilisant pour cela le rapport des aires des pics

264 KeV et 279 KeV du ^{75}Se .

C'est le cas aussi du dosage du sodium en présence de l'antimoine. En effet, le ^{24}Na et le ^{124}Sb émettent le même pic d'énergie 1368 KeV.

L'erreur peut aussi provenir de pic d'énergie proche mais dans l'intensité relative est très élevée. C'est souvent le cas du dosage du Zinc ($E_{\gamma} = 1115$ KeV) en présence du ^{46}Sc ($E_{\gamma} = 1120$ KeV) et ceci malgré une bonne résolution du détecteur [26].

2.4 Sources d'erreurs en analyse par activation neutronique :

Deux types d'erreurs peuvent être rencontrés en NAA. Le premier type est relatif aux erreurs systématiques qui déterminent l'exactitude du résultat obtenu. Le second est l'erreur statistique qui influe sur la précision du résultat. Les principales causes d'erreurs sont les suivantes :

- **Erreurs de préparation :**

Lors de l'échantillonnage, la quantité prélevée pour l'irradiation et l'analyse peut ne pas représenter fidèlement l'échantillon d'origine. Certains prétraitements (haute température) peuvent affecter certains éléments. En effet, sous l'effet de la température, certains éléments se volatilisent tel que le sélénium. La pesée constitue aussi une opération importante. Elle doit être accomplie en utilisant des balances de haute reproductibilité (de 0.1 à 0.01 mg).

- **Erreurs durant l'irradiation :**

La présence d'éléments neutrophage dans la matrice de l'échantillon ou du standard peut affecter le niveau de flux reçu, ainsi l'échantillon recevra un flux neutronique différent de celui reçu par le standard. L'échantillon et le standard doivent être soumis à un flux de neutrons identique.

- **Erreurs de mesure :**

Lors de la mesure par spectrométrie gamma, il se peut que le comptage émanant du standard ou de l'échantillon soit suffisamment élevé pour amener une perte de comptage importante.

Cette perte de comptage qui est estimée par le temps mort du système de mesure doit rester inférieure à 7% particulièrement pour les éléments de moyenne et longue période. Bien que les nouveaux instruments de mesure permettent la correction automatique du temps mort, il est nécessaire de le minimiser en agissant sur les conditions de mesure telle que la distance

source/détecteur ou le temps de décroissance.

2.5 La spectrométrie gamma

La spectrométrie gamma est une technique de mesure consistant à détecter les rayonnements gamma émis en convertissant l'énergie qu'ils déposent dans un matériau détecteur adapté en un signal électrique. Le traitement de ces signaux permet d'obtenir un histogramme appelé spectre. Les rayonnements gamma sont émis par les radionucléides par désexcitation du noyau atomique. Ils possèdent une énergie précise (raie), caractéristique du noyau émetteur et constituent donc un moyen d'identification des radioéléments. De plus, l'aire d'une raie gamma est représentative de la quantité du radioélément émetteur, dans la mesure où sont connus les temps actifs d'acquisition, la période radioactive des isotopes mesurés, et l'intensité d'émission de la raie observée. L'analyse des spectres permet d'identifier différents radioéléments (analyse qualitative) et de déterminer leur fraction massique (analyse quantitative) dans l'échantillon étudié. Ce spectromètre intègre comme il est schématisé dans la figure suivante :

- Un détecteur pour transformer les rayons gamma en impulsions électriques dont la partie sensible est un cristal de germanium de haute pureté (HPGe).
- Une électronique associée comprenant :
 - Un préamplificateur et amplificateur pour amplifier les impulsions électriques.
 - Un convertisseur analogique-numérique(MCA) et un analyseur multi-canaux (ADC)

qui traite les signaux électriques et les présente sous la forme d'un spectre complet des radiations γ .

- Un logiciel utilisé pour le traitement et la déconvolution du spectre. Généralement, les systèmes modernes de détection des rayonnements s'appuient sur différents principes de fonctionnement :

2.5.1 Le détecteur Germanium

La fonction d'un détecteur utilisé dans le domaine de la spectrométrie est de produire une impulsion électrique proportionnelle à l'énergie déposée. L'impulsion générée après application d'un champ électronique, fait suite à la conversion de l'énergie des photons gamma en un grand nombre d'électrons secondaires. Il s'agit de la première étape du processus de spectrométrie

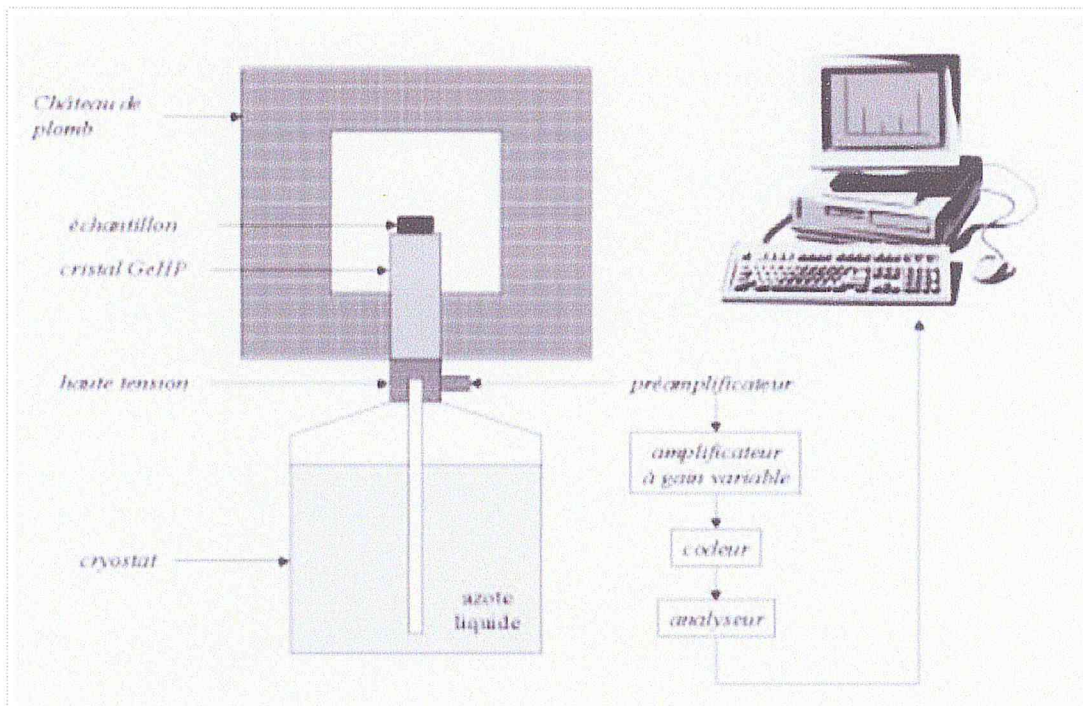


FIG. 2.9: Schéma de la chaîne de comptage par spectrométrie gamma

gamma. Le détecteur de germanium dispose d'un système de refroidissement du cristal à la température de l'azote liquide. [34].

Efficacité relative

Cette caractéristique permet l'estimation de l'efficacité d'un détecteur germanium relativement à un scintillateur NaI[Tl] de volume 3 in. par 3 in. et ceci pour la raie 1332 KeV du ^{60}Co . La source doit être située à 25 cm du détecteur. L'expression de l'efficacité relative est la suivante :

$$\xi_{(rel\ to\ NaI)} = \frac{\xi_{tot(Ge,1332kev)}}{\xi_{tot(NaI,1332kev)}} \quad (2.33)$$

Pour les conditions de mesure citées plus haut, l'efficacité du scintillateur est de $1,2 \cdot 10^{-3}$. ξ_{tot} représente l'efficacité totale du détecteur.

Résolution en énergie :

La résolution en énergie du détecteur exprime la capacité d'un détecteur de différencier entre deux radiations d'énergie très proches. Elle est mesurée à l'aide d'une source mono énergétique, la forme des pics est gaussienne. On définit la résolution relative en énergie par le rapport :

$$R = \frac{(\text{largeur du pic à mi-hauteur})}{(\text{l'énergie du pic})} (\%) \tag{2.34}$$

$R = \text{largeur du pic à mi-hauteur} = 2.35\sigma$ (keV).

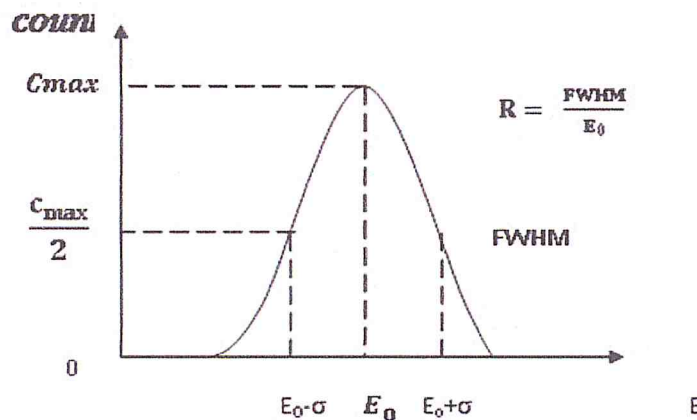


FIG. 2.10: Résolution d'un détecteur Germanium

Il y a de nombreuses sources de fluctuations qui influent sur la réponse du détecteur :

- les fluctuations statistiques dans le nombre de porteurs de charge produites dans le détecteur.
- le bruit électronique dans le détecteur lui-même, le préamplificateur et l'amplificateur.
- La collection incomplète de la charge produite dans le détecteur.

2.5.2 La préamplification

Le premier objectif du préamplificateur est de réaliser un couplage optimal entre la sortie du détecteur et le système électronique associé. Il doit aussi améliorer le rapport signal sur bruit car le signal engendré par la détection du photon est de l'ordre de quelques dizaines de mVolts. Pour éviter l'affaiblissement à travers le câble, la préamplification est inclu dans le dispositif

de détection. Il n'y a donc pas de câble entre le détecteur et le préamplificateur.

2.5.3 L'amplification

L'amplification est une fonction très importante du processus d'analyse. Elle doit présenter une très bonne linéarité dans toute la gamme de mesure, et le signal de sortie ne doit pas dépasser 10 volts. Le signal d'entrée peut être amplifié jusqu'à 1000 fois. Une autre fonction de l'amplificateur et non des moindres est la mise en forme de l'impulsion délivrée par le préamplificateur. Cette opération permet une meilleure détermination de la hauteur de l'impulsion qui est l'information principale du processus.

2.5.4 Le convertisseur analogique digital (ADC)

A la sortie de l'amplificateur on a un signal continu, le convertisseur transforme l'amplitude du signal en un nombre qui est proportionnelle à l'énergie déposée dans le cristal. Ensuite l'analyseur multicanaux collecte, classe et enregistre les informations dans différents canaux :

Chaque canal correspond à une énergie. Cela permet d'obtenir un histogramme en temps réel dans lequel l'énergie déposée dans le cristal est relié au numéro de canal et le nombre de coup dans un canal donné est proportionnelle aux nombres de photons ayant déposé la même énergie dans le cristal.

2.5.5 La représentation spectrale (spectrométrie) des photons

La représentation spectrale des impulsions issues de l'amplificateur est réalisée à l'aide de trois fonctions principales qui sont : la conversion du signal analogique en un signal numérique (CAN), un adaptateur entre l'électronique de détection et le PC, et un logiciel d'affichage du spectre sur PC. Les impulsions ayant une amplitude entre V et $V + \Delta V$ sont stockées dans le canal approprié comme le montre la figure ci-dessous. Le nombre de canaux affiché dépend du gain de conversion fixé. Pour notre application, le nombre de canaux est fixé à 4096.

2.5.6 Logiciel de traitement de spectre

En plus de la visualisation du spectre sur PC, ce logiciel permet de déterminer avec une très grande précision l'identité et l'activité du radionucléide à travers respectivement l'identifi-

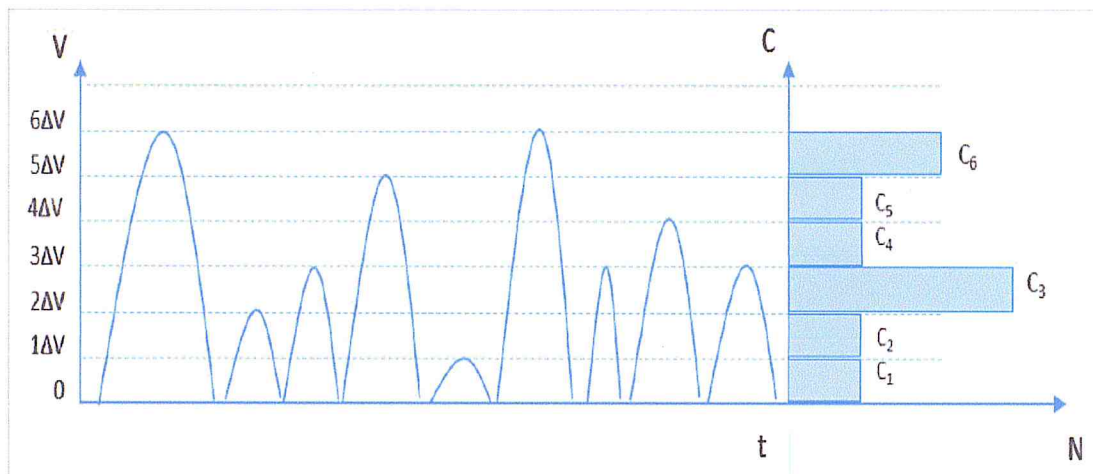


FIG. 2.11: La représentation spectrale (spectrométrie) des photons

cation des pics photoélectrique et la détermination de leurs aires qui représente le nombre de photons détectés à travers le processus d'interaction photoélectrique. A travers des traitements particuliers, ce logiciel permet de distinguer de pics presque confondus.

2.5.7 Etalonnage en énergie

L'objectif de cette opération est d'obtenir une relation entre le numéro du canal et l'énergie des photons. Pour l'établir, une source multi-gamma comme l'Europium ^{152}Eu couvrant l'étendu de mesure est utilisée[35]. Cette opération permet d'identifier l'énergie du pic, et à l'aide de table d'identifier le ou les radionucléides présents dans la source. En raison de la quasi parfaite linéarité du convertisseur CAN, la relation entre l'énergie et le numéro du canal est de la forme :

$$E = aC + b \quad (2.35)$$

Avec E : énergie des photons ; C : numéro du canal ; a et b des constantes.

2.5.8 Le temps mort

Le temps mort est le temps pendant lequel le détecteur (le système de comptage) est insensible à l'arrivée d'un autre rayon gamma. Ce facteur est d'autant plus grand que l'activité globale de l'échantillon est élevée.

Le temps mort peut être dû à des radio-isotopes (R.I) autres que celui utilisé pour le dosage. Lorsque le temps mort a pour source les autres R.I., il est préférable de laisser décroître les activités de ces autres R.I. avant de procéder au comptage gamma du R.I. à mesurer. Essentiellement pour une bonne condition d'analyse il est préférable d'effectuer le comptage lorsque le temps mort du R.I. est inférieure à 10%.

2.5.9 Bruit de fond

Le bruit de fond peut être dû aux rayonnements cosmiques, au milieu ambiant (présence de 40K), ou encore à des émissions thermo-ioniques spontanées dans le cristal du Germanium du spectromètre gamma aux basses énergies Pour réduire le bruit de fond on utilise un blindage en plomb[36].

2.5.10 La limite de détection d'une méthode (L_D)

La limite de détection d'une méthode de mesure est la valeur minimale que doit avoir la grandeur mesurée pour que le résultat soit significativement différent de celui obtenu pour le mesurage du blanc [37]. L_D représente la plus petite quantité d'analyte qui peut être détectée mais pas nécessairement quantifiée comme une valeur exacte [38]. La limite de détection d'un élément dépend, non seulement du type de l'échantillon et du bruit de fond, mais aussi d'un choix optimal des paramètres "temps". Pour le sélénium la limite de détection est comprise entre 10^2 et 10^3 picogrammes (10^{-12} g) suite à une irradiation sous un flux de neutrons égal à 10^{13} n.cm⁻². s⁻¹ .

2.6 Quantification de l'incertitude liée aux résultats finaux :

2.6.1 Introduction

D'après ISO/IEC 17025 :1999, il est important et indispensable que les analystes soient conscients de l'incertitude associée à chaque résultat analytique et sachent l'estimer.

La plupart des résultats d'analyses quantitatives prennent la forme de $a \pm 2u$ ou $a \pm U$, où a est la meilleure estimation de la valeur vraie de la fraction massique du mesurande (le résultat

analytique), u est l'incertitude type et U est l'incertitude élargie. La fourchette $a \pm 2u$ représente un niveau de confiance de 95% dans lequel la vraie valeur serait trouvée.

La valeur de U est celle qui est normalement utilisée et indiquée par les analystes ; elle est dénommée ci-après incertitude de mesure et peut être estimée de différentes manières[28].

2.6.2 Le processus d'estimation de l'incertitude :

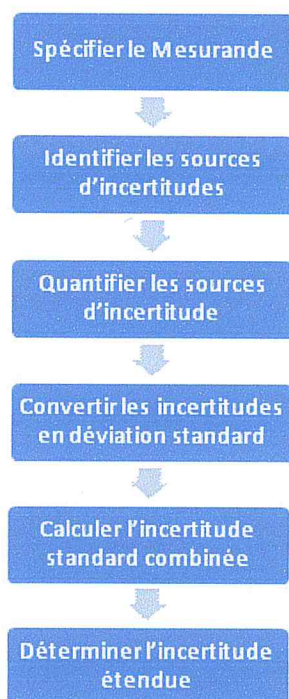


FIG. 2.12: Processus d'estimation de l'incertitude associée au mesurande.

2.6.3 Incertitude de mesure :

L'incertitude du résultat d'un mesurage reflète l'impossibilité de connaître exactement la valeur vraie du mesurande. L'incertitude est un paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande. Le paramètre peut être par exemple, un écart-type, ou la demi-largeur d'un intervalle de niveau de confiance déterminé[29, 30]

2.6.4 Incertitude type :

$U(x_i)$ incertitude du résultat x_i d'une mesure exprimer sous forme d'un écart type [31].

2.6.5 Incertitude type composée :

$U_c(y)$ l'incertitude type composée est égale à la racine carrée positive d'une somme de terme, les termes étant les variances ou les covariances de ces autres grandeurs pondérées selon la façon dont varie le résultat de la mesure en fonction de ces grandeurs[32].

2.6.6 Incertitude élargie :

Une incertitude élargie U est calculée à partir d'une incertitude type composée U_c et d'un facteur d'élargissement k à l'aide de l'expression [33].

$$U = k * U_c \quad (2.36)$$

Le choix de facteur k dépend du niveau de confiance désiré. Pour un niveau de confiance approximatif de 95%, k égale 2.

2.6.7 Propagation des incertitudes :

La loi de propagation des incertitudes exprime la variance composée du résultat de mesure Y (mesurande). La formule générale de la loi de propagation des incertitudes s'écrit [33] :

$$U_c^2(y) = \sum_{(i=1)}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 U^2(x_i) + 2 \sum_{(i=1)}^{(N-1)} \sum_{(j=i+1)}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} U(x_i, x_j) \quad (2.37)$$

Avec $U_c(y)$ incertitude type de la variable Y ,

$\left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]$: Dérivée partielle de la fonction f par rapport à la variable x_i ,

$U(x_i)$: Incertitude type de la variable x_i ,

$U(x_i, x_j)$: Covariance entre les variables x_i et x_j si les variables x_i ne sont pas corrélées, la formule devient alors :

$$U_c^2(y) = \sum_{(i=1)}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 U^2(x_i) \quad (2.38)$$

Alors on utilise l'équation suivante pour calculer l'incertitude de la fraction massique :

$$U(c_e) = c_e \sqrt{\left(\frac{U(C_e(E_\gamma, 0))}{C_e(E_\gamma, 0)}\right)^2 + \left(\frac{U(C_s(E_\gamma, 0))}{C_s(E_\gamma, 0)}\right)^2 + \left(\frac{U(M_e)}{M_e}\right)^2 + \left(\frac{U(M_s)}{M_s}\right)^2 + \left(\frac{U(c_s)}{c_s}\right)^2} \quad (2.39)$$

2.7 Le critère de performance Z-score :

Plusieurs critères de performance ont été développés pour évaluer les performances d'un laboratoire d'analyse. Celui utilisé dans ce travail est Z-score.

Ce facteur statistique représente le rapport de l'écart entre la valeur fournie par le laboratoire et la valeur moyenne calculée à partir des valeurs de fraction massique fournies par tous les laboratoires participants à la campagne d'inter-comparaison sur l'incertitude associée à la valeur moyenne.

$$Z_{-score} = \frac{V_m - V_{MR}}{\sigma_{MR}} \quad (2.40)$$

Avec :

V_m et V_{MR} représente respectivement la fraction massique mesurée et du Matériau de référence

σ_{MR} : écart type associé à la fraction massique du matériau de référence

La valeur de fraction massique est estimée satisfaisante si $|Z - score| \leq 2$; pour $2 < |Z - score| < 3$ la valeur est considéré discutable, pour $|Z - score| \geq 3$ elle est rejetée

2.8 Avantages et inconvénients de la technique

Les avantages de cette technique sont très nombreux et les inconvénients sont rares mais importants.

Avantages

- Elle présente une excellente sensibilité (de 10^{-6} g à 10^{-13} g) dépendant de l'élément à analyser. Cette caractéristique permet à l'analyste de manipuler des échantillons de très faible masse.

- Elle présente une excellente précision (5%)[17]. Cependant, ce facteur dépend des soins apportés lors des différentes phases du processus d'analyse.

- La technique d'analyse par activation neutronique instrumentale (INAA) est non destructive. En effet, l'échantillon analysé n'est ni contaminé par des produits chimiques ni détruit. Il peut être analysé plusieurs fois.

- Plusieurs éléments peuvent être analysés simultanément. Le tableau de Mendéleev est constitué de 109 éléments dont 83 seulement sont naturels. Parmi ces derniers,

60 éléments sont analysables en utilisant les forts flux issus du réacteur.

- Elle permet de quantifier deux isotopes d'un même élément tel que la détermination du rapport de combustible $\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}$. Ceci ne peut être accompli par les techniques chimiques d'analyse. L'INAA peut aussi doser des éléments tel que I, Br, Cl appartenant à la même colonne du tableau de Mendéleev et les discernés parfaitement.

- Propreté : c'est une méthode sans pollution chimique.
- Sélective (elle ne tient pas compte de la forme chimique de l'élément).

Inconvénients

- La technique peut identifier uniquement les éléments et non pas leur valence.
- La sensibilité bien qu'elle soit un avantage certain pour la méthode, elle peut toutefois devenir un inconvénient. Ceci est vrai lorsque l'on veut analyser deux éléments qui présentent un seuil de détection très différent tels que par exemple le fer et l'or qui ne peuvent être analysés simultanément[39].

- Le cycle d'analyse est parfois très long[17].
- L'installation et les équipements coûtent très cher[39].

2.9 Les diverses techniques d'analyse par activation neutronique

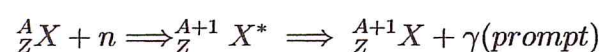
Dans cette partie, on décrit brièvement certaines variantes de la technique NAA basée sur le même principe.

2.9.1 La technique K_0 -NAA :

Une variante de l'analyse par activation neutronique s'appelle la technique K_0 -NAA (analyse par activation neutronique normalisée) qui utilise des concepts et des procédures développés par de Corte et Simonits. Dans cette technique, l'évaluation des résultats analytique repose sur des facteurs K_0 qui sont associés à chaque raie gamma dans le spectre de l'échantillon irradié. Ces facteurs K_0 remplacent des constantes nucléaires telles que les sections efficaces et les probabilités d'émission gamma et ils sont déterminés par des laboratoires spécialisés dans l'analyse par activation neutronique .La technique K_0 -NAA est la plus simple du point de vue expérimental, en comparaison avec la méthode relative , car elle élimine le recours aux standards multiéléments , mais elle exige des calculs plus complexes [40].

2.9.2 La technique PGNAA (Prompt-Gamma Neutron Activation Analysis) :

Lorsqu'un noyau est bombardé avec des neutrons, il peut capturer un neutron pour former un noyau composé amené à un état excité ${}^A_{Z+1}X^*$. Ce noyau composé se désexcite en émettant un rayon gamma dit prompt (pendant une durée de l'ordre de 10^{-13} sec) et un autre noyau radioactif ${}^A_{Z+1}Y$, ce dernier se désintègre en donnant des rayons gamma retardés et un noyau stable.



La technique PGNAA est basée sur la détection des rayons gamma prompts émis pendant la réaction nucléaire.

PGNAA est une technique non destructive et relativement rapide pour la détermination des éléments de traces qui ne peuvent pas être déterminés par la méthodes d'activation conventionnelles. Maintenant la PGNAA est une méthode éprouvée pour l'identification et la quantification de plusieurs éléments avec une grande précision[46].

2.9.3 Analyse par activation neutronique épithermique (ENAA) :

Cette technique utilise le filtre de cadmium ou le bore pour améliorer le taux de détection des éléments qui nous intéressent par rapport aux éléments considérés comme interférent.

Elem. or Isot.	Natural Abundance (%)	Half-Life	Thermal Neut. Cross-Section (barns)	Resonance Integral (barns)
⁵ B			7.6(1)×10 ²	3.4(1)×10 ²
¹⁰ B	19.9(7)		σ _a = 38.4(1)×10 ² 0.3(1) σ _p = 7.(1) mb σ _r = 8.(2) mb	RI _a = 17.3(1)×10 ² 0.13(4)
¹¹ B	80.1(7)		5.(3) mb	2.(1) mb

FIG. 2.13: Les sections efficaces du bore

¹¹⁰ Cd	12.49(18)		(0.06+11.)	(6.+34.)
¹¹¹ Cd	12.80(12)		3.5(20)	51.(6)
¹¹² Cd	24.13(21)		(0.012+2.2)	15.
¹¹³ Cd	12.22(12)	7.7×10 ¹⁵ y	2.06(4)×10 ³ σ _a <1. μb	390.(40)
¹¹⁴ Cd	28.73(42)		(0.04+0.29)	16.(7)
¹¹⁶ Cd	7.49(18)	3.8×10 ¹⁹ y	(26.+52.) mb	1.2

FIG. 2.14: les sections efficaces du cadmium

Cette technique est utilisée lorsqu'on s'intéresse à l'analyse des éléments présentant un rapport I/σ élevé comme l'uranium.

- Par exemple, si le filtre est en cadmium, elle améliore le rapport des taux de comptage ⁹⁹Mo/ ²⁴Na d'environ 40 fois.
- Si le bore est utilisé, ce rapport s'élève à 33

2.9.4 La technique de comptage des neutrons retardés (DNC) :

La technique de comptage des neutrons retardés (DNC) est une méthode d'analyse par activation neutronique applicable pour la détermination uniquement des éléments fissiles. Le principe consiste à exposer un échantillon à un flux neutronique afin de provoquer des réactions

de fission, puis récupérer rapidement l'échantillon pour compter les neutrons de fission retardés émis. Le nombre compté de neutrons retardés pendant un temps t_m est proportionnel à la quantité de l'élément fissile dans l'échantillon[44] .

2.10 Domaines d'applications de la technique NAA

Les applications de la technique NAA sont nombreuses et variées. Nous donnons dans ce qui suit les applications les plus courantes.

Environnement

L'analyse par activation est utilisée pour le dosage des poussières atmosphériques retenues par des filtres (Dams and al, 1970), sur les mousses ou les lichens.

Pour l'analyse des filtres, elle est en compétition avec les méthodes de fluorescence X et de PIXE, mais la NAA présente l'avantage d'avoir une sensibilité supérieure.

Domaine Nucléaire

Dans ce domaine, les analyses suivantes sont effectuées de façon routinière :

-Analyse de la pureté du graphite utilisé comme modérateur dans les réacteurs (Pureté exigée : 99,999%).

-Analyse de la pureté de la capsule en aluminium utilisée pour activer les échantillons dont les éléments à doser possèdent une longue période (Pureté exigée 99,99%).

- Analyse du taux de cobalt dans l'acier. L'acier utilisé dans le réacteur doit contenir un très faible taux de cobalt.

Domaine biologique et médical :

Dans ces domaines, la NAA a donné lieu à une multitude d'applications in vitro et quelquefois in vivo. De très nombreux éléments ont été ainsi dosés dans le sang, l'urine et la plupart des tissus. La NAA est l'une des méthodes les plus sensibles pour les dosages de traces de certains d'entre eux, tel le sélénium et le vanadium.

Chapitre 3

Partie expérimentale :

On décrit dans cette seconde partie du document, le matériel utilisé pour l'analyse ainsi que les substances de type végétal et géologique analysées.

3.1 Préparation des échantillons

3.1.1 Le matériel utilisé

- Quatre échantillons de sol et quatre échantillons de plante.
- Des matériaux standards (NIST) et des matériaux de control fabriqués par WEPAL ; exemple IPE180, IPE189, ISE998 et ISE997...
- Une balance de grade analytique (de répétabilité 0,1 mg).
- Une étuve pour éliminer l'humidité des échantillons.
- Des enveloppes en Aluminium de pureté 5N (99,999%).
- Des capsules en aluminium pour l'irradiation.

L'analyse des éléments traces nécessite l'utilisation d'ustensiles très propre afin de ne pas contaminer les échantillons et standards.



Les chantillons de sols et des plantes.



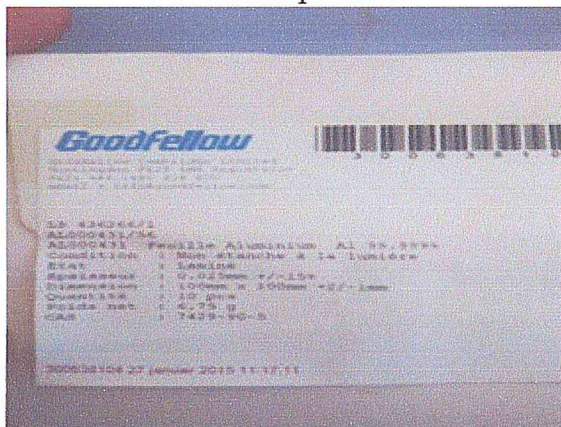
Des matriaux standards



Une capsule



Balance analytique



Les caractristiques de feuille d'aluminium

3.1.2 Description des échantillons de sol et de plante

L' analyse concerne quatre échantillons de sol (ISE1 à ISE4) et quatre échantillons de plante (IPE1à IPE4). Le tableau suivant décrit la nature de ces échantillons et le pays de prélèvement

Avec

TAB. 3.1: Un tableau indiquant la source et le type d'échantillon.

échantillons	Référence LB	Nature	Origine
Plante	IPE1	Tabac	Netherlands
	IPE2	Peuplier	Weeningen /Netherlands
	IPE3	Herbe	Leeuwarden / Netherlands
	IPE4	Maïs	Netherlands/L'Autriche
Sol	ISE1	Sol sableux	Bennekom / Netherlands
	ISE2	Argile	Herveld / Netherlands
	ISE3	Sol d'argile sablonneuse	N.O.Polder / Netherlands
	ISE4	Sédiment	Kreekraks /Uizer / Netherlands

Référence LB : Référence de Laboratoire.

3.1.3 Les étapes de la préparation des échantillons

La préparation des échantillons a été effectuée dans des conditions strictes de propreté. Trois exemplaires de chaque échantillon ont été pesés et conditionnés. Des feuilles d'aluminium de haute pureté (99,999%) ont été lavées deux fois dans de l'acétone ultrapure et séchées à température ambiante. La feuille en aluminium ultrapur a été coupée en utilisant un couteau approprié nettoyé soigneusement. La taille des enveloppes en aluminium utilisé pour le conditionnement des échantillons et standard est de 1 cm x 1 cm.

Les tableaux TAB 4.2 et TAB 4.3 renferment les masses des échantillons (ECH), matériaux de control (MC) et standard (STD). Pour éliminer le spectre de bruit de fond issu des enveloppes (env), nous avons préparé dans chaque capsule deux enveloppes vides en aluminium de pureté 5N.

TAB. 3.2: tableau des masses de l'échantillon des sols.

ECH des sols	Référence LB	Masse env(mg)	Masse ECH+env (mg)	Masse ECH(mg)
ISE1	1	39.8	176.7	136.9
	2	40.5	154.3	113.8
	3	39.7	176.8	137.1
ISE2	4	37.5	149.7	112.2
	5	38	177.3	139.3
	6	40	155.4	115.4
ISE3	7	38.7	167.6	128.9
	8	38.1	176.4	138.3
	9	37.6	162.5	124.9
ISE4	10	38.5	152.9	114.4
	11	40.6	165.6	125
	12	38.3	168.3	130
ISE998	13	38.4	176.8	138.4
ISE997	14	41.3	180.3	139
ISE918	15	41.5	171.5	130
NIST1646a	16	37.9	167.8	129.9
ISE900	17	38.6	163.7	125.1
NIST2702	18	39.1	152.9	113.8
Vide1	19	40.9		
Vide2	20	36.8		

Les plantes et les sols ont été assemblés séparément dans deux capsules différentes. L'une contenant les sols et l'autre les plantes. Les échantillons ont été arrangés dans un même paquet comme le montre la figure (FIG 4.1) et introduit dans la capsule d'irradiation.

3.1.4 Irradiation

Les deux capsules d'irradiation contenant les échantillons de sol et de plantes ont été irradiés dans le canal central du réacteur NUR de Draria sous un flux neutronique thermique de l'ordre $2.10^{13}n/cm^2.s$ pendant 4 heures. Ce réacteur de recherche est un réacteur de type piscine. Il est

TAB. 3.3: tableau des masses de l'échantillon des plants.

ECH des plantes	Référence LB	Masse ENV(mg)	Masse ECH+env(mg)	Masse ECH(mg)
IPE1	1	46,2	147,5	101,3
	2	51,1	155,4	104,3
	3	49,9	159,4	109,5
IPE2	4	49,9	151,3	101,4
	5	51,8	158,4	106,6
	6	50,4	140,6	90,2
IPE3	7	47,5	164,8	117,3
	8	47,9	151	103,1
	9	48,3	151,4	103,1
IPE4	10	48,8	171,3	122,5
	11	48,4	163	114,6
	12	48,6	160,3	111,7
IPE100	13	51,9	184,6	132,7
IPE180	14	50,8	150,2	99,4
NIST1570a	15	49,3	141,2	91,9
IPE189	16	47,4	144,3	96,9
IPE172	17	47,8	151,7	103,9
Vide1	19	49,7		
Vide2	20	48,7		

doté d'une grande flexibilité expérimentale et sa puissance nominale est de 1 MW [23]. Le flux neutronique thermique de ce réacteur atteint la magnitude de 10^{13} n / cm².s [45]. Le réacteur dispose de sites d'irradiation verticaux dans le cœur et dans la colonne thermique. Il dispose également de cinq canaux d'irradiation horizontaux.

La position, la durée et le mode d'irradiation doivent être soigneusement choisis et doivent prendre en considération la nature et l'aspect de l'échantillon, la fraction massique des éléments majoritaires (présence d'éléments absorbant de neutrons par exemple ¹⁰B et ¹¹²Cd), et la plage des éléments à analyser.

3.1.5 Refroidissement des échantillons

La durée de refroidissement des échantillons appelé aussi durée de décroissance dépend de la période des radionucléides qu'on veut quantifier. On peut distinguer deux classes de radioisotopes à savoir : les radioisotopes de longue période (plusieurs dizaine des jours à plusieurs milliers des jours) et les radioisotopes de moyennes période (quelques dizaine d'heures à quelques jours).

Pour ce qui est de cette étape de refroidissement, deux conditions primordiales sont à res-

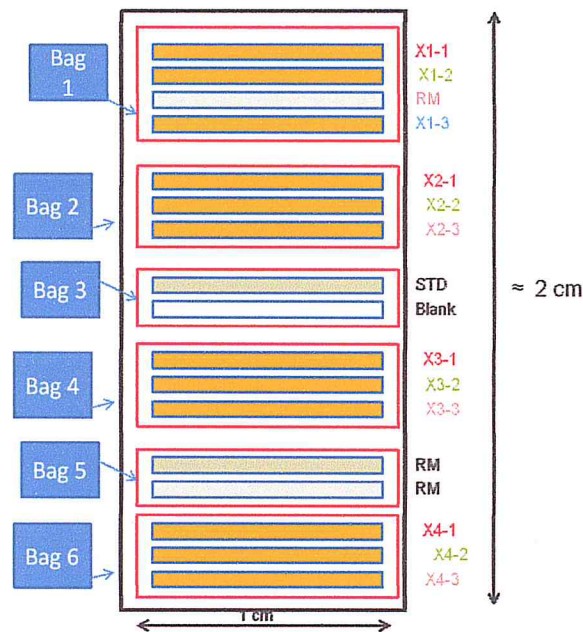


FIG. 3.1: Arrangement des échantillons dans le paquet d'Aluminium

pecter, à savoir :

- Avoir une activité suffisante pour la mesure
- Assurer la radioprotection du personnel manipulateur.

Pour notre cas, pour ne pas perdre les éléments de moyenne période, nous avons choisi une durée de refroidissement de 5 jours respectivement pour la première campagne et 20 jours pour la deuxième campagne dans le but de détecter les éléments de moyenne et longue période pour les sols et les plantes. Une fois la durée de refroidissement achevée, et par mesure de radioprotection, nous avons manipulé nos échantillons irradiés dans des conditions de radioprotection strictes. La décapsulation est réalisée dans une cellule appropriée qui évite la contamination et l'irradiation du personnel opérant. Les échantillons sont ensuite retirés de la capsule et transférés dans des flacons propres et étiquetés selon les normes d'assurance qualité.

3.1.6 Mesure par spectrométrie gamma

L'installation de mesure spectrométrique est composée des éléments suivants (voir figure 4.2) :

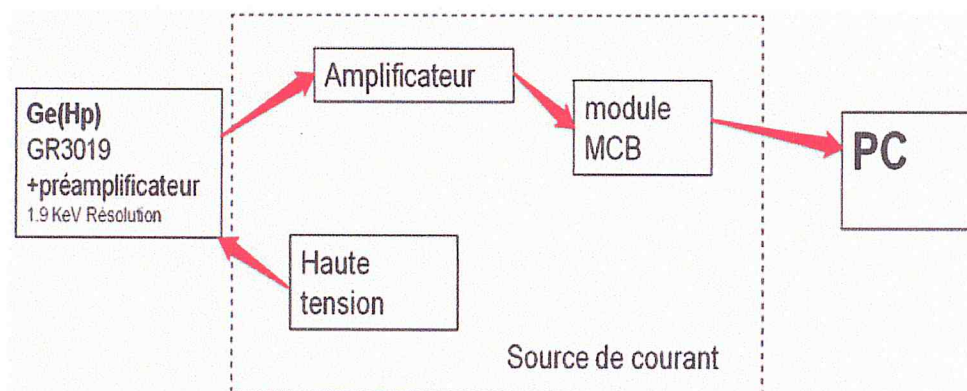


FIG. 3.2: La chaîne de mesure spectrométrique

- Un blindage en plomb ; ce dispositif est essentiel dans les mesures environnementales faisant intervenir de très faibles activités comme c'est le cas de notre étude. Il est composé de plomb pour diminuer le rayonnement cosmique et celui de l'environnement du détecteur, et de cuivre dont le rôle est de réduire le rayonnement des photons X issus du plomb de blindage.
- Un détecteur de germanium hyper pur (GeHp) de marque Canberra Modèle GR3019 avec fenêtre en béryllium permettant l'accroissement du rendement de détection pour les faibles énergies des photons gamma ou X. Son efficacité relative est de 30% et sa résolution égale à 1,9 KeV pour le pic 1332 KeV du Cobalt 60. Pour atteindre ses performances optimales, le détecteur est polarisé à une tension de 3500 volts. Cette tension est délivrée par un module haute tension modèle 659 du fabricant ORTEC. Pour réduire le bruit de fond dû à l'agitation thermique des électrons, le cristal de germanium qui est le milieu détecteur nécessite un refroidissement à la température de l'azote liquide (77°K).
- Un préamplificateur intégré au dispositif de détection afin d'éviter les parasites électroniques apportés par le câble.
- L'amplificateur modulaire du fabricant ORTEC modèle 672 présente une non-linéarité inférieure à 0,025 % dans la gamme de mesure énergétique choisie.
- Le module MCB ORTEC 926 réalise deux fonctions. La première est la conversion du signal analogique délivré par l'amplificateur en un signal numérique pour permettre le stockage de l'information représentée par l'amplitude de l'impulsion dans le canal approprié. Les impulsions d'amplitude proche seront stockées dans le même canal. On aura

ainsi une représentation en histogramme du spectre collecté. Le gain de conversion du convertisseur atteint 4096 canaux. Ce module assure aussi la fonction d'interfaçage de la chaîne de mesure avec le micro-ordinateur.

- Un rack d'alimentation qui fournit en tension continue pour les modules électroniques de la chaîne qui sont : la haute tension, l'amplificateur et le module MCB (MultiChanal Buffer) .
- Le logiciel d'affichage et de traitement de spectre utilisé est Gammavision du fabricant ORTEC. Ce logiciel regroupe un ensemble de programmes qui permettent non seulement d'identifier les pics gamma et par conséquent les radionucléides, mais aussi quantifier l'aire des pics enchevêtrés situés dans une zone de spectre complexe.
- Un oscilloscope est nécessaire pour afficher la forme du signal. La forme gaussienne du signal révèle le bon fonctionnement de l'amplificateur.

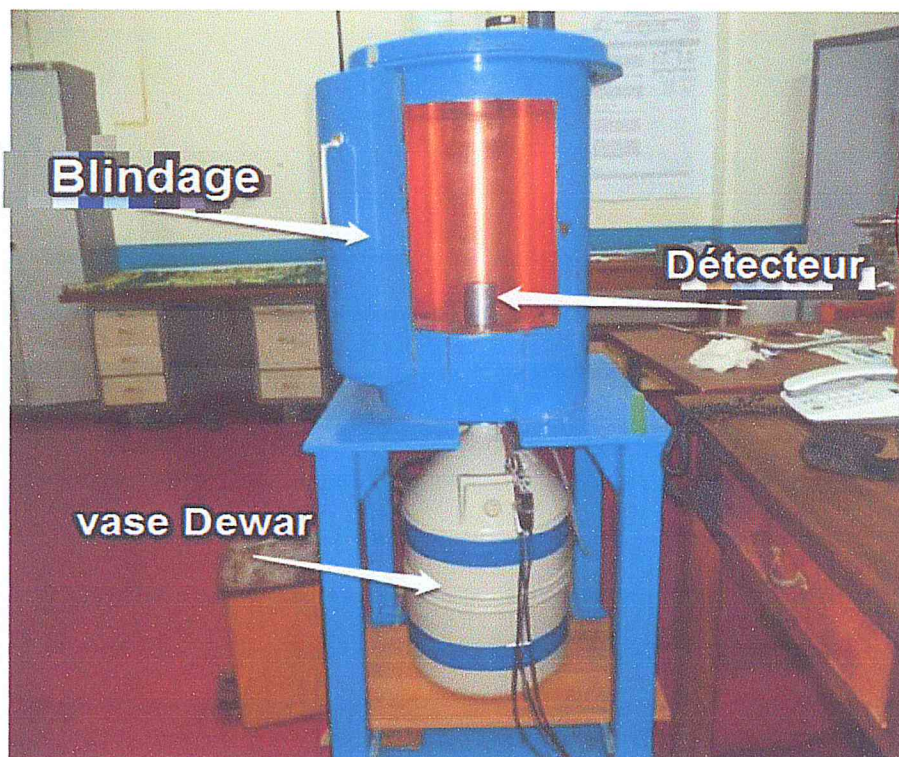


FIG. 3.3: Détecteur dans son blindage

Le tableau suivant renferme les conditions de mesure choisies pour les plantes et les sols relatif à la première et seconde campagne d'analyse.

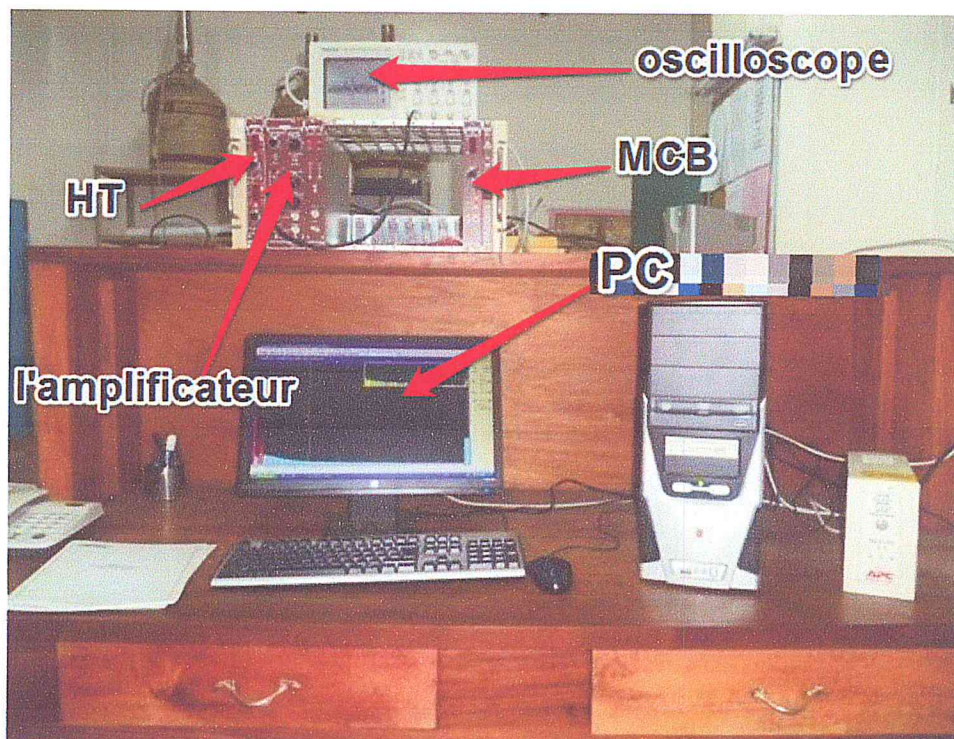


FIG. 3.4: Chaîne de spectrométrie gamma

TAB. 3.4: Les conditions de mesure choisies pour les plantes et les sols.

	plante		sol	
	1 ^{er} mesure	2 ^{ème} mesure	1 ^{er} mesure	2 ^{ème} mesure
Le temps de décroissance (j)	5	20	5	20
Distance (E/D)mm	75	5	75	50
liveTime (sec)	5000	5000	5000	5000
Dead time (%)	<3	~ 0	<4	~ 2

3.2 Etalonnage en énergie de l'installation de mesure

La phase de l'étalonnage en énergie du système de spectrométrie est une opération très importante pour l'obtention d'un bon résultat d'analyse.

3.2.1 Etalonnage électronique

Lorsque le photon dépose son énergie dans le milieu de détection, une impulsion de tension est générée. Ce signal est mis en forme, amplifié et converti en un signal numérique pour permettre un affichage sous forme d'histogramme. Il existe une relation de proportionnalité entre l'énergie déposée par le photon et le canal correspondant. Cette relation dépend principalement de deux ajustements. Le premier est réalisé sur l'amplificateur afin de régler le gain d'amplification qui a été fixé à 65. Le second réglage est effectué sur le module MCB en choisissant un gain de conversion de 4096 canaux. Cette opération d'étalonnage électronique de la chaîne permet de s'assurer du bon fonctionnement électronique de la chaîne de mesure et d'afficher grossièrement la position des pics photoélectrique d'intérêt. Cette opération doit être suivie par un étalonnage précis en énergie.

3.2.2 Etalonnage en énergie

Comme expliqué dans le chapitre précédent, l'étalonnage en énergie permettra de convertir les canaux en énergie. Pour cela il faudra correspondre les énergies des photons gamma émis par une source étalon connue avec les canaux appropriés. Il est préférable d'utiliser un ou des étalons dont le spectre énergétique des photons couvre l'étendu 0 à 2000 KeV. L'étalonnage en énergie a été effectué avec une source d'Europium 152 (^{152}Eu). Le tableau (4.5) renferme les raies utilisées pour l'étalonnage ainsi que les canaux qui leur correspondent. La courbe de la figure (FIG4.5) illustre l'évolution de l'énergie des photons gamma en fonction de la position du canal.

TAB. 3.5: Raies gamma de Eu utilisées pour l'étalonnage.

Canal	Energie (keV)
244,8	121.78
490,64	244.70
689,8	344.28
1559	778.91
1929,5	964.13
2180.6	1089.70
2225,5	1112.12
2817,2	1408.01

L'expression liant l'énergie au canal obtenu est la suivante :

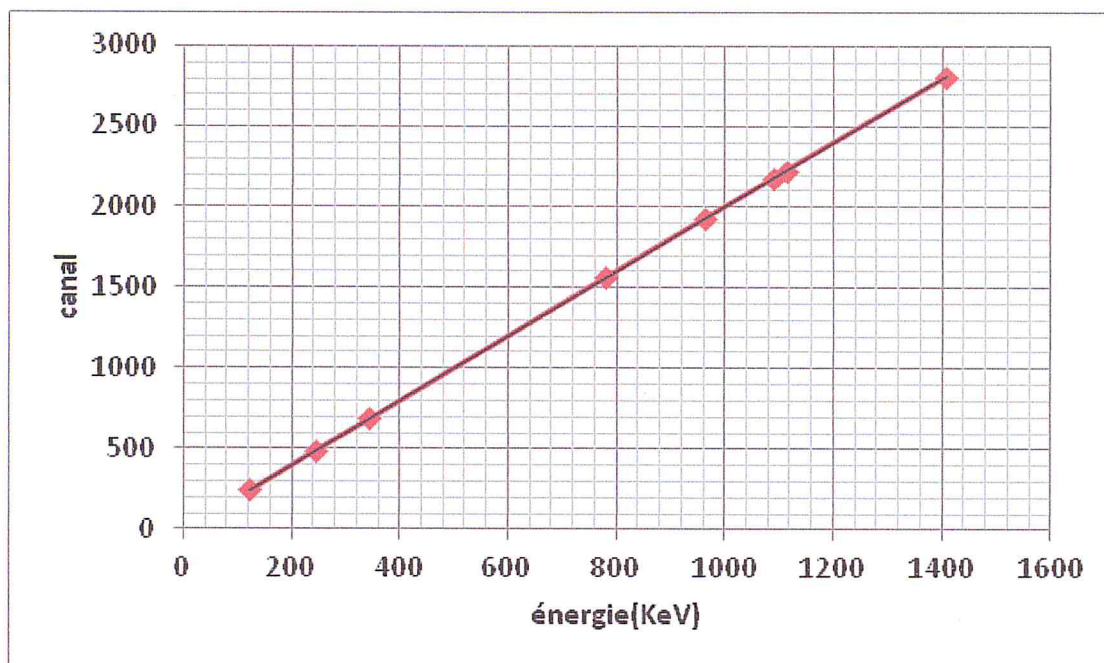


FIG. 3.5: Courbe d'étalonnage en énergie

$$E = -0.0619 + 0.500272C$$

C : le canal.

Une commande du logiciel GAMMAVISION permet de générer automatiquement la courbe d'étalonnage. E représente dans l'équation l'énergie des photons gamma et C la position du canal dans le spectre.

3.2.3 Dépouillement

Les spectres gamma émis par les radioisotopes issus de l'échantillon sont affichés sur l'écran du PC et traités à l'aide du logiciel Gamma Vision. Ce dernier émet un rapport de spectre contenant le comptage gamma issu des pics photoélectriques ainsi que l'incertitude qui lui est associée.

La figure 4.6 montre un pic qui est déjà sélectionné, le Net Area est en rouge. A signaler que la surface nette est superposée à l'aire totale du pic (en rouge).

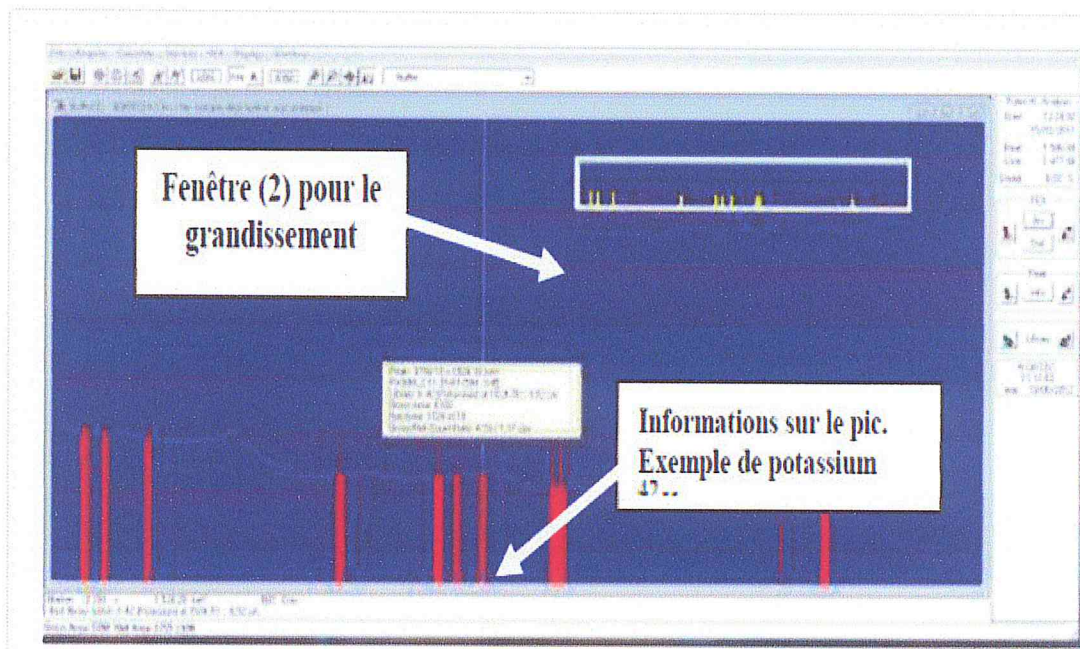


FIG. 3.6: Fenêtre représentant des spectres

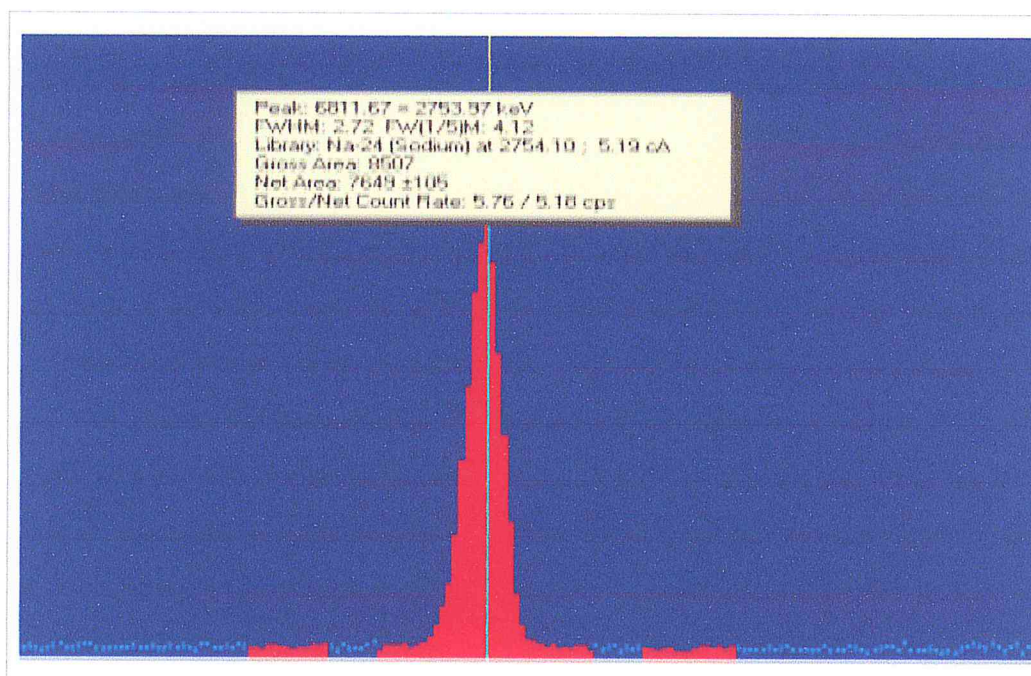


FIG. 3.7: Pic sélectionné

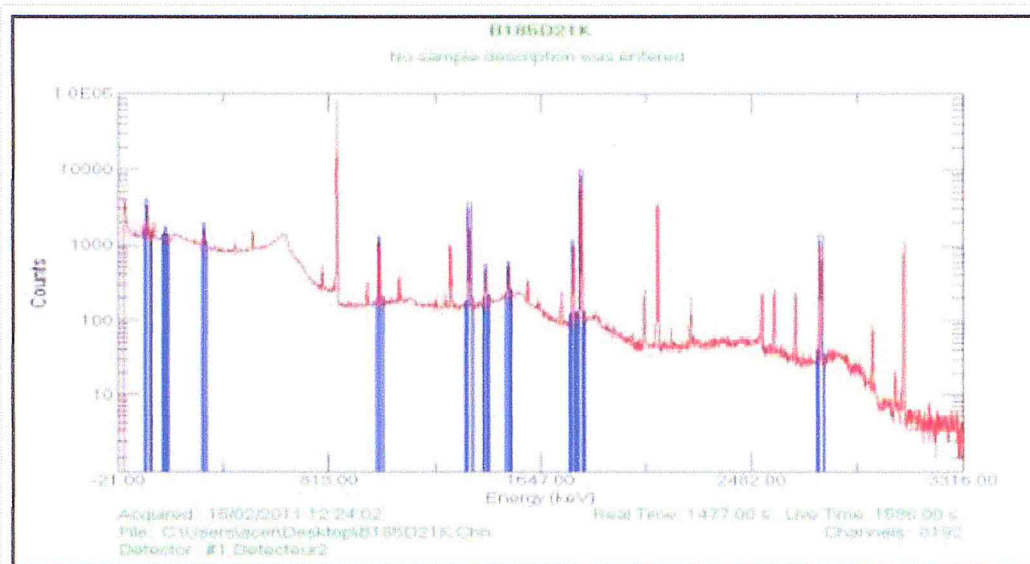


FIG. 3.8: Résultats d'analyse de spectre sous forme d'une courbe

Rapport de spectre (Gamma Vision)

Les pics photoélectriques utilisés pour le calcul de la fraction massique doivent présenter un comptage associé à une incertitude inférieure à 10%.

Les fractions massiques sont déterminées en utilisant l'expression (3.32).

ORTEC g v - i (1063) wan32 G53w2.12 05/05/2014 10:45:08 Page 4
 Hewlett-Packard Company Spectrum name: 02140109.An1

Nuclide	Channel	Energy	Background	Net area	Cnts/sec	Uncert	FWHM
GD-153	194.43	97.43	23662.	6840.	1.368	3.40	1.052D
NP-239	198.67	99.55	25678.	9786.	1.957	2.53	1.054D
TA-182	199.78	100.11	32589.	742.	0.148	34.60	1.055D
Sm-153	205.93	103.18	30270.	109217.	21.843	0.38	1.066A
GD-153	205.93	103.18	21876.	0.	0.000	0.42	1.080D
NP-239	207.09	103.76	126594.	9033.	1.807	5.67	1.058D
EU-155	210.18	105.31	62128.	73.	0.015	480.84	1.059D
NP-239	211.82	106.12	20142.	13760.	2.752	1.69	1.060D
Yb169	219.13	109.78	16959.	2546.	0.509	7.50	1.063D
LU-177	225.48	112.95	18248.	5043.	1.009	4.04	1.065D
YB-175	227.19	113.81	21386.	3889.	0.778	5.55	1.066D
NP-239	233.58	117.00	14559.	3310.	0.662	5.44	1.069D
SE-75	241.81	121.12	18446.	1129.	0.226	5.25	1.072A
EU-152	243.15	121.78	17748.	3095.	0.619	14.75	1.073A
EU-154	245.72	123.07	18696.	1936.	0.387	37.73	1.074A
Ba131	247.19	123.81	17839.	4232.	0.846	11.32	1.074A
HF-181	265.63	133.02	12033.	26356.	5.271	0.85	1.082D
W-187	268.08	134.25	41723.	0.	0.000	1000.00	1.083D
SE-75	271.59	136.00	13552.	3478.	0.696	5.03	1.085D
MO-99	280.61	140.51	13544.	0.	0.000	0.00	1.194D
FE-59	284.90	142.65	14445.	490.	0.098	34.98	1.090D
CE-141	290.48	145.44	12146.	8593.	1.719	2.11	1.093D
TA-182	304.24	152.32	12820.	933.	0.187	27.33	1.378s
Yb169	354.03	177.21	12521.	1774.	0.355	9.23	1.119D
MO-99	361.75	181.07	7465.	0.	0.000	0.00	0.877D
FE-59	384.27	192.33	11812.	1346.	0.269	18.26	1.113s
Yb169	395.12	197.75	14660.	2675.	0.535	11.25	1.247s
LU-177	416.91	208.64	16482.	7249.	1.450	4.83	1.327s
Ba131	431.36	215.87	13765.	1944.	0.389	14.96	1.177s
TA-182	443.26	221.81	14220.	1570.	0.314	18.78	1.558s
NP-239	456.01	228.18	10185.	4256.	0.851	3.69	1.162D
TA-182	458.29	229.32	15354.	501.	0.100	35.27	1.163D
EU-152	489.05	244.70	10570.	499.	0.100	29.46	1.175D
EU-154	495.51	247.93	11887.	123.	0.025	126.09	1.178D
SN-113	509.78	255.06	8460.	28.	0.006	459.77	0.810A
TA-182	527.81	264.08	9429.	144.	0.029	95.95	1.191D
SE-75	528.98	264.66	9566.	142.	0.028	97.71	1.192D
NP-239	554.87	277.60	8696.	4088.	0.818	3.59	1.203D
HG-203	558.06	279.20	8920.	0.	0.000	1000.00	1.198A
SE-75	558.76	279.54	11087.	801.	0.160	5.25	1.204A
YB-175	564.72	282.52	8561.	2855.	0.571	4.95	1.207D
J-131	568.28	284.30	11086.	188.	0.038	79.75	1.208D
TB-160	596.84	298.58	7943.	1203.	0.241	10.87	1.220D
Pa233	600.36	300.34	10043.	1520.	0.304	9.67	1.221D
Pa233	624.03	312.17	7928.	8985.	1.797	1.75	1.231D
K-42	624.89	312.60	16811.	0.	0.000	1000.00	1.232D
CR-51	639.86	320.08	8366.	8691.	1.738	1.83	1.238D
LA-140	657.14	328.72	11007.	19867.	3.973	1.18	1.301

FIG. 3.9: Rapport de spectre (Gamma Vision)

Chapitre 4

Résultats et discussions

Le tableau suivant (TAB 4.6) représente les caractéristiques de certains éléments de moyenne et longue période :

TAB. 4.1: Les caractéristiques de certains éléments dosés .

<i>Elément</i>	<i>Réaction</i>	<i>E(KeV)</i>	<i>Période(j)</i>	<i>γ(%)</i>	<i>σ_{n_{th}}(barn)</i>	<i>RI(barn)</i>
Na	$^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$	1368	0,6258	100	0.43	0.3
K	$^{41}\text{K}(n, \gamma)^{42}\text{K}$	1524	0,515	6.73	1.46	1.4
Sc	$^{45}\text{Sc}(n, \gamma)^{46}\text{Sc}$	1120	83,8	100	10	5.6
Cr	$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$	320	27,72	4.345	15	8
Fe	$^{58}\text{Fe}(n, \gamma)^{59}\text{Fe}$	1099	45,1	56.5	1.3	1.3
Co	$^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$	1332	1919,9	100	20.7	39
Zn	$^{64}\text{Zn}(n, \gamma)^{65}\text{Zn}$	1115	244	50.6	0.74	1.4
Se	$^{74}\text{Se}(n, \gamma)^{75}\text{Se}$	279.5	120	24.99	50	520
As	$^{75}\text{As}(n, \gamma)^{76}\text{As}$	559,47	1.1	45	4	61
Br	$^{81}\text{Br}(n, \gamma)^{82}\text{Br}$	776,49	1,479	83.5	2.4	51
Rb	$^{85}\text{Rb}(n, \gamma)^{86}\text{Rb}$	1076,8	18,66	8.64	0.06	0.7
Sb	$^{121}\text{Sb}(n, \gamma)^{122}\text{Sb}$	564,1	2,72	72.42	0.4	13
Ba	$^{130}\text{Ba}(n, \gamma)^{131}\text{Ba}$	496	11,7	46.8	1	25
Cs	$^{133}\text{Cs}(n, \gamma)^{134}\text{Cs}$	604,6	752,64	97.62	2.7	32
La	$^{139}\text{La}(n, \gamma)^{140}\text{La}$	1596,4	1,67	95.4	9.2	12
Ce	$^{140}\text{Ce}(n, \gamma)^{141}\text{Ce}$	145,4	32,45	48.2	0.58	0.5
Nd	$^{146}\text{Nd}(n, \gamma)^{147}\text{Nd}$	91,03	10,98	27.9	1.5	3
Sm	$^{152}\text{Sm}(n, \gamma)^{153}\text{Sm}$	103,2	1,935	29.8	206	3
Hf	$^{180}\text{Hf}(n, \gamma)^{181}\text{Hf}$	133	42,5	43.3	13	32
Th	$^{232}\text{Pa}(n, \gamma)^{233}\text{Pa}$	300,1	27	6.62	4.6	300
U	$^{238}\text{Np}(n, \gamma)^{239}\text{Np}$	277.6	2,35	14.38	2.6	1.4.10 ³

Avec

RI : Résonance Intégral (barn).

γ : Abondance Natural (%).

4.0.4 Résultat d'analyse des plantes

Les tableaux de 4.07 à 4.12 renferment les fractions massiques des éléments dans les matériaux de contrôle et les échantillons de plantes. Les valeurs de z-score sont représentées dans les figures allant de 4.10 à 4.15.

TAB. 4.2: Fractions Massique mesurées pour le matériau de contrôle IPE180 .

élément	$(mf \pm Umf)mg/Kg$	Z-score
Br	$22,5 \pm 0,6$	-0.59
Na	628 ± 13	0.31
K	3739 ± 800	1.17
Rb	6.1 ± 2.4	1,06
Zn	9 ± 2	-0,088
Co	$0,152 \pm 0,046$	0.4

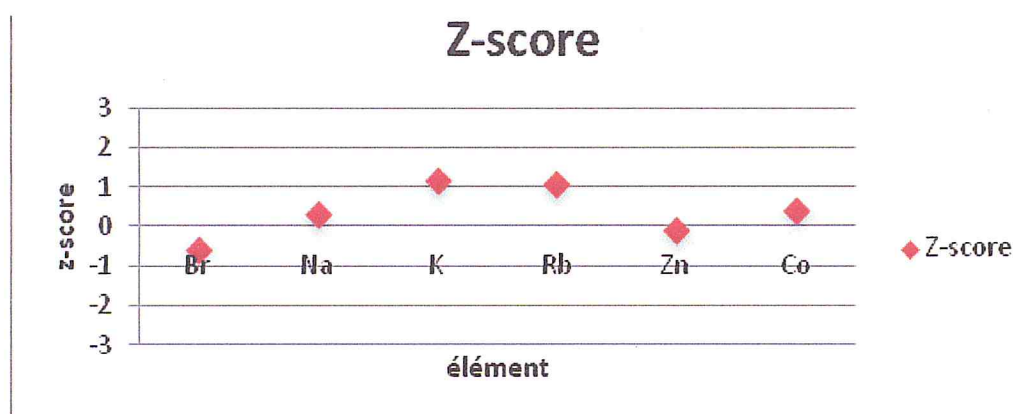


FIG. 4.1: z-score pour l' IPE180

TAB. 4.3: Fractions Massique mesurées pour le matériau de contrôle IPE172 .

élément	$(mf \pm Umf)mg/Kg$	Z-score
Br	$1,1 \pm 0,1$	-0,83
Na	31 ± 4	-0,68
K	10716 ± 1496	0,37
Rb	$9,4 \pm 2,6$	0,26
Zn	$32,1 \pm 3,4$	0,26
Co	$0,1 \pm 0,03$	-0,51

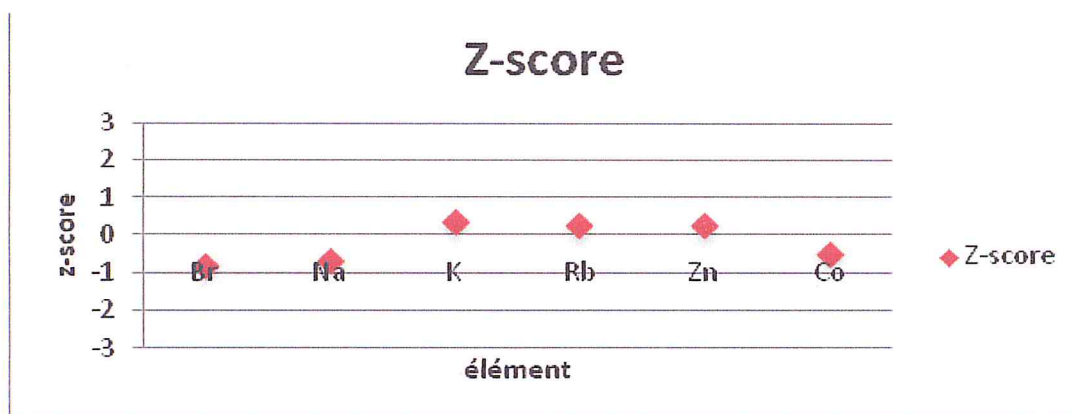


FIG. 4.2: z-score pour l'EPE172

TAB. 4.4: Fractions Massique mesurées pour le matériau IPE1 .

élément	$(mf \pm Umf)mg/Kg$	Z-score
Br	113 ± 6	1,96
Na	316 ± 18	0,88
K	59219 ± 7872	1,15
Rb	$24,7 \pm 12,6$	-0,56
Zn	201 ± 30	0,92
Co	$0,309 \pm 0,074$	0,13

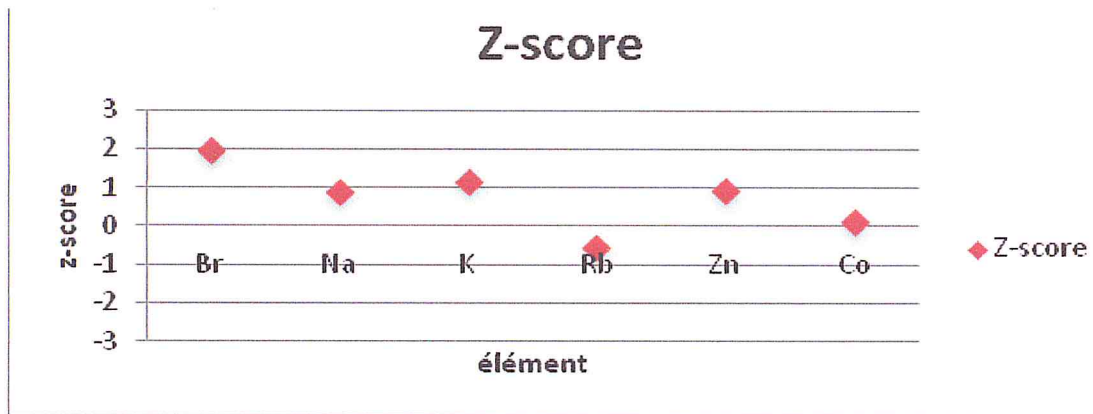


FIG. 4.3: z-score pour l' IPE1.

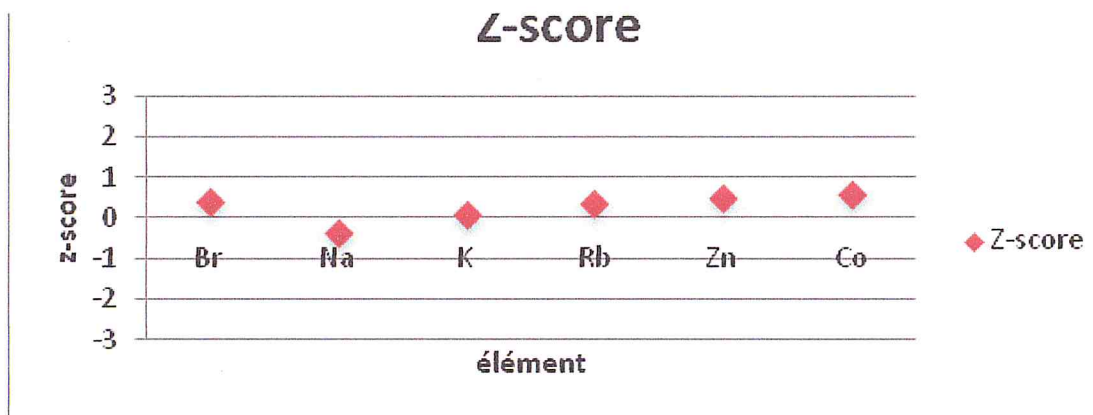


FIG. 4.4: z-score pour l' IPE2

TAB. 4.5: Fractions Massique mesurées pour le matériau IPE2 .

élément	$(mf \pm Umf)mg/Kg$	Z-score
Br	$10,1 \pm 0,3$	0,40
Na	1107 ± 20	-0,37
K	9093 ± 1294	0,069
Rb	$11,3 \pm 4,3$	0,38
Zn	243 ± 18	0,48
Co	$4,71 \pm 0,96$	0,56

TAB. 4.6: Fractions Massique mesurées pour le matériau IPE3 .

élément	$(Mf \pm UMf)mg/Kg$	Z-score
Br	$26,8 \pm 0,8$	1,51
Na	2366 ± 46	-0,24
K	28131 ± 3864	1,25
Rb	$30,1 \pm 7,6$	-0,83
Zn	$32,1 \pm 3,5$	-0,32
Co	$0,183 \pm 0,025$	0,072

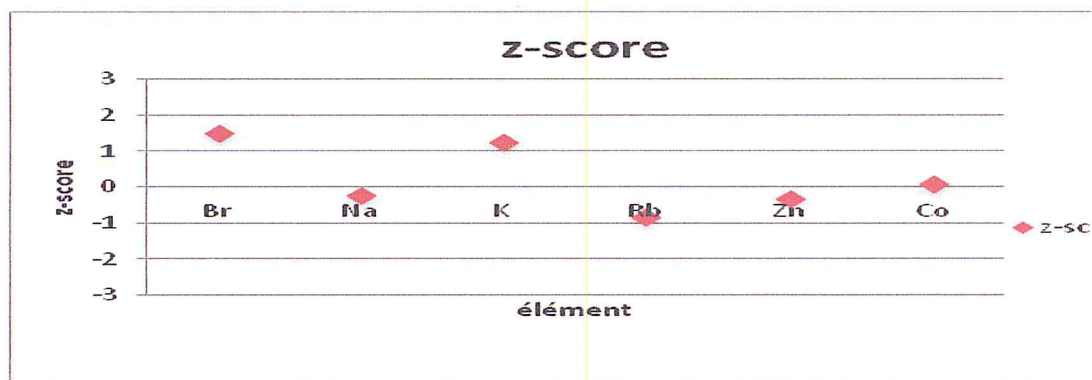


FIG. 4.5: z-score pour l' IPE3

TAB. 4.7: Fractions Massique mesurées pour le matériau IPE4 .

élément	$(Mf \pm UMf)mg/Kg$	Z-score
Br	$0,251 \pm 0,032$	0,016
K	3873 ± 544	0,74
Zn	$20,5 \pm 2,5$	-1,032

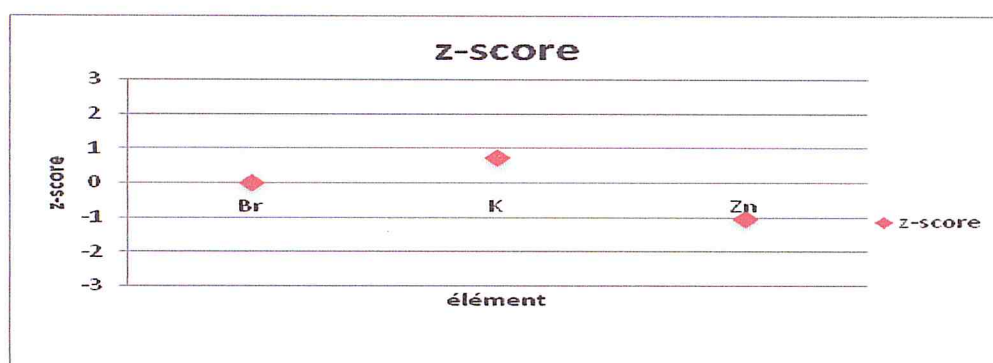


FIG. 4.6: z-score pour l' IPE4

Mf : fraction massique

Discussions

Dans les plantes, nous avons analysé six éléments qui sont Br, Na, K, Rb, Zn et Co. Les éléments Br, Na et K ont été quantifiés pendant la première campagne de mesure alors que le reste a été dosé durant la seconde campagne. Ce nombre limité d'éléments analysés s'explique par la forte présence de nombreux pics issus du ^{82}Br . Ce fait a conduit à l'élévation du seuil de détection pour un grand nombre de radio-isotopes. Aussi, plusieurs comptages gamma issus de radio-isotopes identifiés n'ont pas été retenus car les incertitudes qui leurs sont associées ont été jugée assez élevée car supérieure à 10% qui est la valeur limite que nous nous sommes fixés. Le contrôle interne de l'expérience a été assuré par l'analyse de deux matériaux de référence qui sont IPE180 et IPE 172. Il est intéressant de noter la qualité satisfaisante de tous les résultats obtenus que se soit pour les matériaux de contrôle ou les échantillons de plante. En effet, z-score reste inférieur à 2 pour tous les éléments. Ceci dénote de la bonne maîtrise du processus

d'analyse ainsi que l'absence de contamination qui aurait pu conduire à l'augmentation de l'erreur systématique.

4.0.5 Résultat d'analyse des sols

Les Tableaux 4.13 à 4.18 renferme les fractions massiques des éléments contenus dans les échantillons et les matériaux de contrôle analysés. Les valeurs de z-score sont représentées dans les figure 4.16 à 4.21.

TAB. 4.8: Fractions Massique mesurées pour le matériau de contrôle ISE998 .

élément	$(mf \pm Umf)mg/Kg$	z-score
Nd	$5,4 \pm 1,6$	0,770
U	$3 \pm 0,5$	1,392
Cr	$33,2 \pm 6,1$	0,314
As	$9,1 \pm 2,2$	0,213
Sb	$0,476 \pm 0,114$	-0,597
Na	$59,7 \pm 14,3$	-1,005
La	$7,91 \pm 1,22$	0,950
Ce	$39,1 \pm 2,1$	0,885
Fe	2085 ± 158	0,325
Th	$5,75 \pm 0,34$	-0,056
Rb	$37 \pm 8,9$	-0,118
Zn	$48,8 \pm 4,7$	-0,017
Sc	$4,8 \pm 0,3$	-0,208
Co	$4,1 \pm 0,2$	-0,059

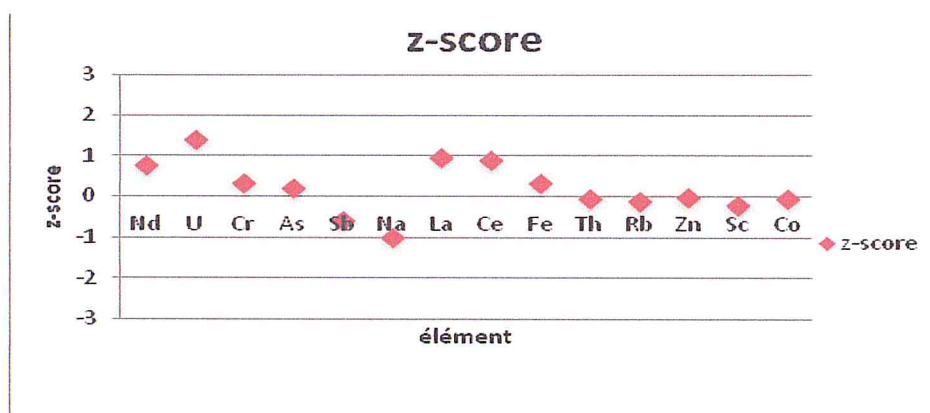


FIG. 4.7: z-score pour l'ISE998

TAB. 4.9: Fractions Massique mesurées pour le matériau de contrôle ISE918 .

élément	$(mf \pm Umf)mg/Kg$	Z-score
Ce	$26,2 \pm 1,6$	-0,324
U	$2,01 \pm 0,22$	1,482
Cr	$77,2 \pm 5,4$	2,136
Ba	242 ± 60	2,781
As	$5,21 \pm 0,38$	0,182
Sb	$0,638 \pm 0,046$	-0,005
La	$13,3 \pm 0,9$	-0,105
Rb	$44,8 \pm 9,3$	1,348
Fe	655 ± 32	1,374
N	5142 ± 172	-0,039
Nd	$11,3 \pm 2$	-0,232
Th	$4,2 \pm 0,7$	0,029
Sc	$2,4 \pm 0,1$	0,583
Zn	$52,4 \pm 4,7$	0,863

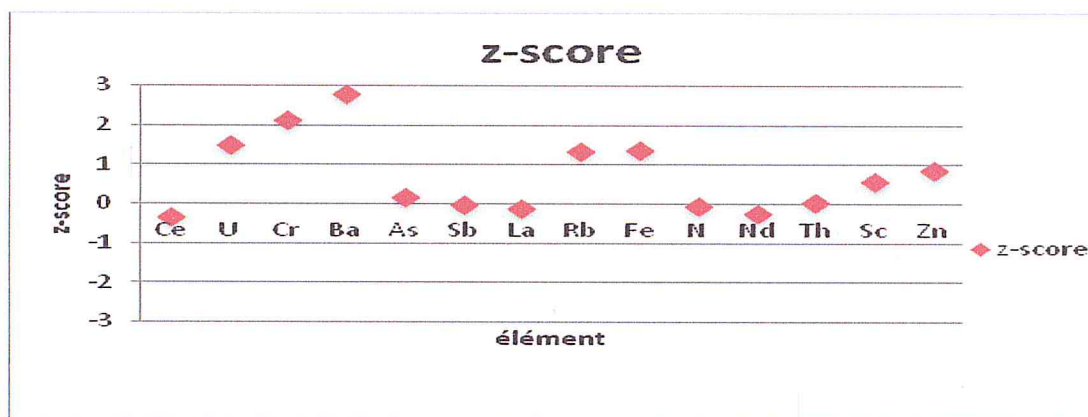


FIG. 4.8: z-score pour l'ISE918

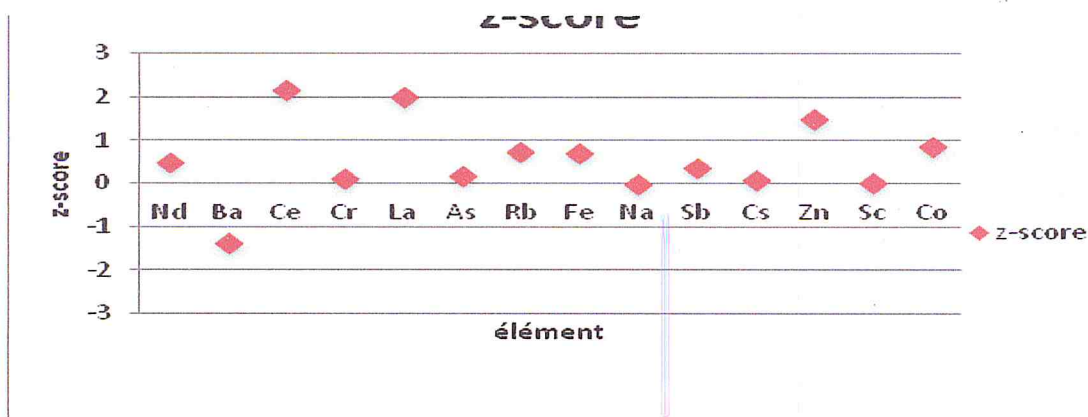


FIG. 4.9: z-score pour l'ISE1

TAB. 4.10: Fractions Massique mesurées pour le matériau ISE1 .

élément	$(mf \pm Umf)mg/Kg$	Z-score
Nd	$8,03 \pm 0,82$	0,484
Ba	$186,1 \pm 49,4$	-1,366
Ce	$21,2 \pm 1,3$	2,161
Cr	$29,9 \pm 2,5$	0,106
La	$10,9 \pm 0,6$	1,995
As	$5,9 \pm 0,4$	0,160
Rb	$36,4 \pm 7,6$	0,749
Fe	626 ± 30	0,718
Na	3774 ± 128	-0,014
Sb	$0,828 \pm 0,144$	0,365
Cs	$1,35 \pm 0,12$	0,075
Zn	$42 \pm 4,2$	1,483
Sc	$1,84 \pm 0,11$	0,019
Co	$1,57 \pm 0,11$	0,863

TAB. 4.11: Fractions Massique mesurées pour le matériau ISE2 .

élément	$(mf \pm Umf)mg/Kg$	Z-score
Nd	$27,6 \pm 1,6$	-0,522
Ba	309 ± 76	-1,477
Ce	$72,1 \pm 3,8$	0,627
La	$34,2 \pm 2$	0,611
As	$9,86 \pm 0,72$	-0,030
Cs	$3 \pm 0,4$	0,047
Rb	$69,8 \pm 12,2$	-0,398
Co	$9 \pm 0,6$	0,238
Na	6955 ± 240	-0,469
Cr	$81,9 \pm 5,7$	0,086
Sb	$1,1 \pm 0,2$	1,770
Sc	$7,6 \pm 0,3$	0,920
Fe	2030 ± 68	1,016
Zn	125 ± 9	1,024

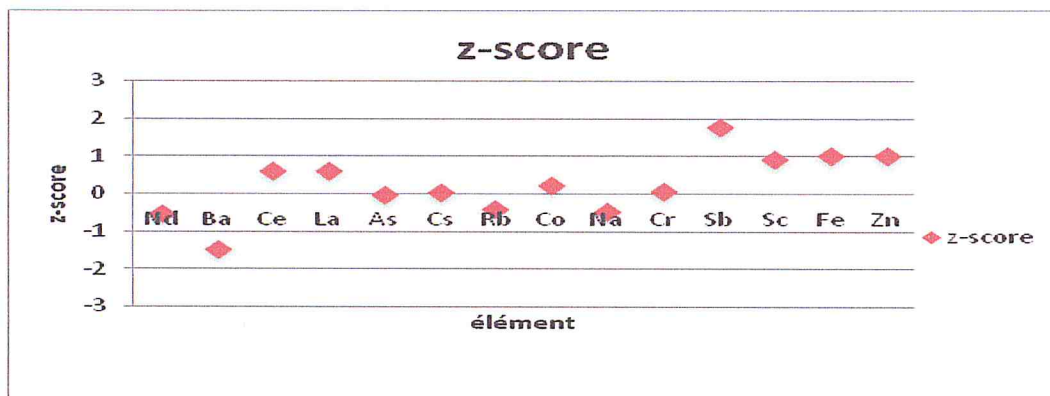


FIG. 4.10: z-score pour l'ISE2

TAB. 4.12: Fractions Massique mesurées pour le matériau ISE3 .

élément	$(mf \pm Umf)mg/Kg$	Z-score
Nd	$24,9 \pm 1.2$	-1,079
Ce	$65,37 \pm 3.4$	0,399
Fe	3629 ± 296	0,518
Ba	257 ± 85	-0,681
La	$32,3 \pm 1.8$	0,065
As	15 ± 1	0,323
Na	5177 ± 180	-0,170
Cr	89 ± 6	0,350
Sb	$0,94 \pm 0,26$	1,502
Cs	$9,38 \pm 0,46$	0,362
Sc	$11,6 \pm 0,5$	0,939
Rb	114 ± 18	0,021
Zn	104 ± 6	1,495
Co	$11,5 \pm 0,4$	0,353

Discussions

L'analyse des sols a conduit à la quantification de quatorze éléments qui sont Nd, Ce, La, Ba, As, Cs, Rb, Fe, Co, Na, Cr, Sb, Sc, et Zn. Les éléments La, As et Na ont été analysés pendant

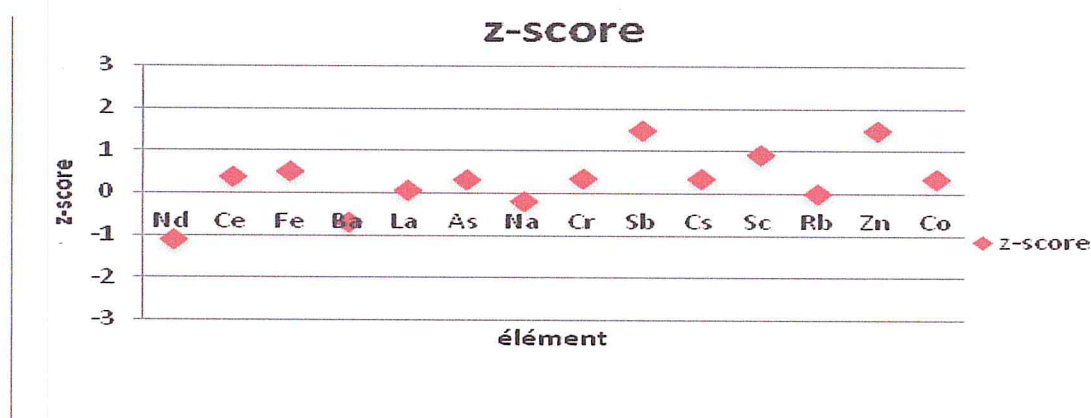


FIG. 4.11: z-score pour l'ISE3

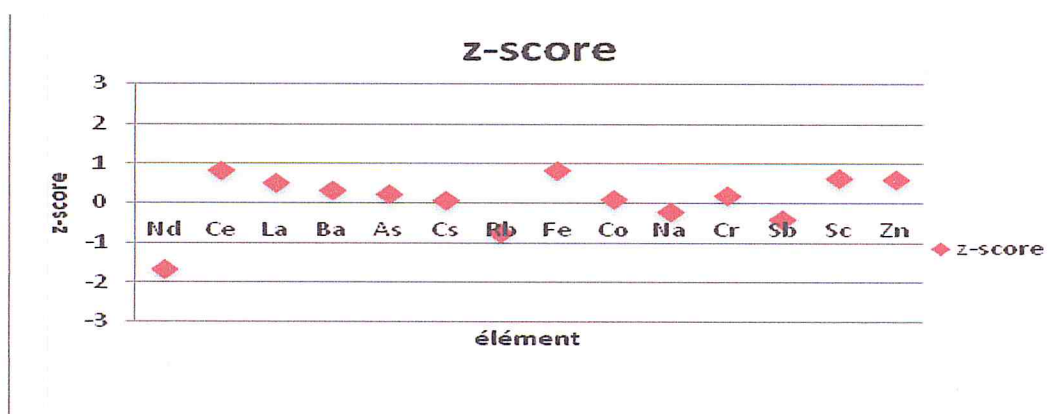


FIG. 4.12: z-score pour l'ISE4

TAB. 4.13: Fractions Massique mesurées pour le matériau ISE4 .

élément	$(mf \pm Umf)mg/Kg$	Z-score
Nd	$14,8 \pm 1.2$	-1,665
Ce	$41,8 \pm 2.3$	0,830
La	$20,5 \pm 1.2$	0,527
Ba	327 ± 73	0,343
As	$18,2 \pm 1.2$	0,221
Cs	$3,74 \pm 0,44$	0,088
Rb	57 ± 10	-0,734
Fe	2696 ± 94	0,844
Co	$8,14 \pm 0,70$	0,098
Na	4585 ± 160	-0,200
Cr	$72,6 \pm 5.8$	0,196
Sb	$2,3 \pm 0,3$	-0,388
Sc	$5,97 \pm 0,26$	0,647
Zn	395 ± 16	0,599

la première campagne et le reste durant la seconde période d'analyse. Pour la détermination de la fraction massique, nous n'avons retenu que les comptages gamma présentant une incertitude inférieure à 10%. Par ailleurs, un grand nombre de radio-isotopes identifiés n'ont pas été quantifiés en raison du chevauchement de leur pic avec d'autres radiorium-isotopes présents dans le spectre. Pour les quantifier, la préparation de moniteurs chimiques aurait été nécessaire. La grande majorité des valeurs de z-score reste inférieur à 2 que ce soit pour le contrôle interne en utilisant les matériaux de référence ISE918 et ISE998 ou l'évaluation externe avec l'analyse des échantillons de sol (test de performance du laboratoire). On relèvera toutefois que trois éléments qui sont le Chrome et le Ba dans l'ISE918 et le Cerium dans l'ISE1 affiche un z-score situé entre 2 et 3. Ces valeurs peuvent être expliquées par une représentativité insuffisante de l'échantillon par rapport au prélèvement d'origine. Ainsi, la qualité élevée de nos résultats d'analyse dans le cadre de ce test de performance atteste d'une bonne maîtrise des diverses étapes du processus d'analyse.

Conclusion

Le Présent travail a permis l'étude puis la maîtrise expérimentale d'une technique d'analyse assez particulière et rare en Algérie car présente seulement dans les réacteurs de recherche de Ain-oussera et de Draria. C'est la technique d'analyse par activation neutronique. L'objectif du travail entrepris était non seulement d'appliquer cette technique nucléaire hautement sensible et sélective à l'analyse de quatre échantillons de plante et quatre échantillon de sol, mais aussi de pouvoir mesurer la qualité des résultats obtenus par l'emploi de matériau de contrôle dont la matrice est semblable aux échantillons analysés. Les résultats expérimentaux ont été évalués à l'aide du critère de performance z-score. Pour l'analyse des plantes, les éléments suivants ont été quantifiés : Br, Na, K, Rb, Zn et Co. Quant aux échantillons de sol, l'analyse a conduit à la quantification de quatorze éléments qui sont : Nd, Ce, La, Ba, As, Cs, Rb, Fe, Co, Na, Cr, Sb, Sc, et Zn. Le contrôle interne du processus d'analyse que ce soit pour les plantes ou les sols, s'est révélé très positif car la valeur de z-score des éléments dosés dans les matériaux de contrôle restait inférieure à 2. Nous avons ensuite confronté nos résultats de mesure avec ceux déterminés par le laboratoire hollandais WEPAL en utilisant le même critère de performance. Pour tous les échantillons, les valeurs de z-score demeurent inférieures à 2. Ceci dénote de la qualité élevée de nos résultats d'analyse et la bonne maîtrise du protocole expérimental. En perspective, on suggère l'augmentation de la durée de l'irradiation de quatre à huit heures pour les échantillons de plante afin de pouvoir améliorer la sensibilité de certains éléments et d'élargir ainsi le nombre d'éléments quantifiés. On relèvera par ailleurs que pour la technique relative le nombre d'éléments quantifiés est limité par le nombre d'éléments dont la fraction massique est connue dans le standard utilisé. Cet inconvénient peut être surmonté en appliquant la technique k0-NAA dont le principe de quantification repose uniquement sur la caractérisation précise du dispositif de détection et du site d'irradiation.

Bibliographie

- [1] INTRODUCTION A LA PHYSIQUE NUCLEAIRE (MASSON ET CIE EDITEURS 120 boulevard Saint Germain, paris 1972.
- [2] TechIng –P2565.Par Gille Revel : Analyse par activation neutronique .Laboratoire Pierre-Sue.
- [3] Thèse de Doctorat Spécialité Chimie présentée par Mehdi Benmosbah Spectrométrie des neutrons : étude de la réponse d'un ensemble de compteurs proportionnels.
- [4] livre (Baudry, 2003).
- [5] Thèse de Doctorat présentée par Mehdi Benmosbah Spectrométrie des neutrons : étude de la réponse d'un ensemble de compteurs proportionnels.
- [6] https://www.google.com/search?q=neutron+capture&client=firefox-b&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjblbyj8pLWAhVHAxoKHTFuCpAQ_AUICigE
- [7] P. Reuss. Précis de neutronique. EDP Sciences, 2003.
- [8] Grine Ferial, 2016. Analyse par activation neutronique instrumentale des échantillons de sols : utilisation des voies de moyennes et de longues périodes .Mémoire de MASTER.
- [9] ISOTOPIC NEUTRON SOURCES FOR NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS IAEA, VIENNA, 1988 IAEA-TECDOC-465 Printed by the IAEA in Austria June 1988.
- [10] TechIng –P2565.Par Gille Revel : Analyse par activation neutronique .Laboratoire Pierre-Sue
- [11] Grine Ferial, 2016. Analyse par activation neutronique instrumentale des échantillons de sols : utilisation des voies de moyennes et de longues périodes .Mémoire de MASTER.
- [12] Cours la technique d'analyse par activation neutronique :cours pour ingénieur module TAN-1-201.

- [13] A. SEMAKALU, Gammaspectrometrical measurement of radium content in water – validation of analysis procedure, Institute of physics university of Tartu, 2012.
- [14] B. PRARD, Etude et utilisation d'un spectrométrie gamma pour mesure de la composition chimique des surfaces planétaires -applications à une mission vers mesure, Thèse de doctorat .Univercité de Toulouse III ;spécialité Instrumentation spacial., 2006.
- [15] R. Nafaa, Gamma Ray Spectrometry, 2006.
- [16] livre BIOPHYSIQUE Cours, exercices annales et QCM corrigés de SALAH BELAZREG, directeur d'ouvrage REMY PERDRISOT.JEAN-YVES BOUNAUD.
- [17] BELADEL BRAHIM .Thèse de doctorat 2014/2015 : Etude du taux de sélénium dans la ration alimentaire algérienne au moyen des techniques nucléaire de microanalyse.
- [18] <https://www.researchgate.net/publication/275649036>.
- [19] Jacimovic R. et Horvat M. (2004). Determination of total mercury in environmental and biological samples using k0 INAA, RNAA and CVAAS/AFS techniques : advantages and disadvantages. J. Rad. Nucl. Chem. 259, n°3, pp. 385-390.
- [20] thèse Doctorat BELADEL Brahim Soutenu, le 02/12/2015.
- [21] Mouzai Mohamed (2008) Analyse par Activation Neutronique, Rapport interne.
- [22] gamma ray catalogue.
- [23] SM, DJEMOI. Analyse des Eléments Traces Métalliques sur des Echantillons d'aérosols par Activation Neutronique. Thèse d'ingénieur d'état en Génie de l'environnement, 2012.
- [24] MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE A~AÎTRIsE Ès SCIENCES APPLIQUÉES (GÉNIE ÉNERGETIQUE) FÉVRIER 2001 Daniel Leyni-Barbaz, 2001.
- [25] Cour de Mr. Mouzai.
- [26] Vocabulaire de l'analyse Erreurs et incertitudes de mesure par Michèle NEUILLY Agrégée de sciences physiques et Jean-Claude COURTIER. Ingénieur de l'École supérieure de physique et de chimie ind

-0,030ustrielles.

Bibliographie

- [27] F, Djoudi. Y, Lamraoui. L'analyse par activation neutronique par des gammas prompts, Génie nucléaire, 2005/2006.
- [28] DIRECTIVES SUR L'INCERTITUDE DE MESURE. CAC/GL 54-2004.
- [29] Évaluation des données de mesure, Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, Première édition 2008.
- [30] M, NEULLY. JC, COURTIER. Vocabulaire de l'analyse Erreurs et incertitudes de mesure. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, France.
- [31] S L R, Ellison. M, Rosslein. Guide EURACHEM/ CITAC Quantifier l'Incertitude dans les Mesures Analytiques. Deuxième Edition.
- [32] EURACHEM Guide. The Fitness for Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics
- [33] M, DÉSENFANT. M, PRIEL. C, RIVIER. Évaluation des incertitudes des résultats d'analyse. Techniques de l'Ingénieur.
- [34] B. Pirarda, , J. Cabrerab, C. d'Ustona, J.J. Thocavena, O. Gasnaulta, P. Leleuxb, J. Bru" ckner, Solar proton damage in high-purity germanium detectors, Journal " Nuclear Instruments and Methods in Physics Research" section A 572 pp 698–707, 2007.
- [35] B. Laurence, Etude de la radioactivité des eaux potables de Bretagne et perspective d'évaluation du risque sanitaire éventuel lié au radon, BOHM Laurence Etude de la radioactivité des eaux potables de Bretagne et perspective d'évaluation du Mémoire d'ingénieur. Option : génie sanitaire. Ecole Nationale de la santé publique DRASS de Bretagne.57p , 2007.
- [36] Daniel Leyni-Barbaz, 2001.DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE DOSAGE DU

MERCURE DANS L'AIR À BASE D'HOPCALITE PAR ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE.

- [37] Vocabulaire de l'analyse Erreurs et incertitudes de mesure par Michèle NEUILLY Agrégée de sciences physiques et Jean-Claude COURTIER Ingénieur de l'École supérieure de physique et de chimie industrielles.
- [38] Validation des méthode d'analyse Journées Qualité et Chimie 2010 Une démarche qualité au service de la chimie Autrans 14 octobre 2010 Laboratoire de Chimie Analytique Marie-Dominique Blanchin.
- [39] BELADEL BRAHIM thèse de doctorat :ETUDE DU TAUX DE SELENIUM DANS LA RATION ALIMENTAIRE ALGERIENNE AU MOYEN DES TECHNIQUES NUCLEAIRE DE MICROANALYSE.
- [40] BELADEL BRAHIM thèse de doctorat : ETUDE DU TAUX DE SELENIUM DANS LA RATION ALIMENTAIRE ALGERIENNE AU MOYEN DES TECHNIQUES NUCLEAIRE DE MICROANALYSE .
- [41] MEBSOUT Ladjel .2014.ANALYSE PAR ACTIVATIONNEUTRONIQUE CYCLIQUE (CNA) , Formation pour ingénieursTechniques et applications nucléaires Module TAN201.
- [42] HEBBOUL Mohamed 2014 . TAN-101 : Technique d'analyse par l'activation neutronique. Formation pour ingénieurs techniques et applications nucléaires.
- [43] Wassila El Kanawati Caractérisation élémentaire par interrogation neutronique avec la technique de la particule associée., thèse de doctorat, Université de Grenoble, Juillet 2011.
- [44] DJERBOUA Youcef /2014 .La technique de comptage des neutrons retardés (DNC) : Formation pour ingénieurs enTechniques et applications nucléaires
- [45] C, LAKEHAL. MK, FERKHA. Utilisation des lichens pour le dosage des éléments traces métalliques par la méthode d'analyse par activation neutronique. GENIE DE L'ENVIRONNEMENT. Mémoire de fin d'étude L'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT, École Nationale Polytechnique d'Alger Département du Génie de l'Environnement, 30/06/2012.
- [46] BOUSSAHOUL fares .Juin 2014.Analyse par activation neutronique PGNAA.Farmation pour ingénieures , Techniques et application nucléaire.

