

# DETERMINATION DE TRACES DE BERYLLIUM ET DE LITHIUM PAR ACTIVATION DANS UN FAISCEAU D'OXYGENE-18

THESE No 639 (1986)

PRESENTÉE AU DEPARTEMENT DE CHIMIE

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

**THOMAS DIACO**

Docteur 3<sup>e</sup> cycle de l'Université  
Scientifique et Médicale de Grenoble  
de nationalité ivoirienne

acceptée sur proposition du jury:

Prof. M. Grätzel, président  
Prof. P. Lerch, rapporteur  
Prof. E. A. Schweikert, corapporteur  
Prof. J. C. Bünzli, corapporteur  
Dr C. Friedli, corapporteur

\*\*\*\*\*  
\* A Murielle, Nadia et Martine \*  
\* A mes parents \*  
\*\*\*\*\*

## RESUME

Détermination de traces de béryllium et de lithium  
par activation dans un faisceau d'oxygène-18

---

J.-P. Thomas DIACO  
Docteur 3<sup>e</sup> cycle d'Electrochimie  
Université Scientifique et Médicale de Grenoble

Directeur de Thèse : Prof. Dr. P. LERCH

Début de thèse : 1981

---

Mots clés : réactions nucléaires, irradiation cyclique, bore, carbone, béryllium, lithium, sections efficaces, limites de détection, analyses.

La possibilité d'utiliser, les réactions nucléaires produites par un faisceau d'ions  $^{18}\text{O}$  sur le carbone, le bore, le béryllium et le lithium, à des fins analytiques est envisagée. L'étude systématique des réactions nucléaires conduisant à la formation de périodes courtes est entreprise et les réactions sensibles et sélectives sont appliquées au dosage de traces.

Les courbes d'activation sont établies pour chacune des réactions d'intérêt. Les interférences sont examinées et les limites de déterminations calculées. La fonction d'excitation est établie, qui permet le choix des conditions idéales d'analyse.

Les fonctions d'excitation du béryllium et du lithium sont établies dans un domaine d'énergie compris entre 10 et 40 MeV avec un faisceau d'oxygène-18. La détermination de carbone et de bore par les réactions  $^{12}\text{C}(^{18}\text{O},d)^{28}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}(^{18}\text{O},2\alpha)^{21}\text{F}$  n'est pas assez sensible pour être appliquée à l'analyse de traces. De plus, les interférences nucléaires sont nombreuses, dues aux éléments courants dans l'environnement tels que oxygène et azote. En revanche, le dosage simultané de béryllium et de lithium par les réactions  $^9\text{Be}(^{18}\text{O},2\alpha)^{19}\text{O}$ ,  $^7\text{Li}(^{18}\text{O},\alpha n)^{20}\text{F}$  est possible à partir de 25 MeV déjà.

La technique d'activation cyclique mise au point avec le faisceau  $^{18}\text{O}$  de l'accélérateur Tandem Van de Graaff, de l'Institut des Moyennes Energies de l'EPF à Zurich, est rapide, sélective, sensible et non-destructive.

Afin de montrer la linéarité et la reproductibilité de la méthode, une courbe d'étalonnage est établie à partir des étalons fabriqués au laboratoire.

L'analyse par activation cyclique appliquée à divers échantillons (alliages, semi-conducteur, matériaux de l'environnement), permet de vérifier les performances analytiques de la méthode. En particulier la détermination de béryllium, lithium ou leur dosage simultané dans des étalons d'alliage cuprobéryllium (SRM C 1123) de céramique calcinée (NBS-SRM 77a) et de verres (NBS-SRM 610 et 612) atteste de la fiabilité et de la sensibilité de la technique.

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Electrochimie et de Radiochimie de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Pierre LERCH, Directeur de l'Institut, pour la confiance qu'il m'a faite, en m'acceptant dans son Institut.

Que Monsieur GRATZEL, Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de présider le Jury.

Je remercie Monsieur BUNZLI, Professeur à l'Université de Lausanne, de s'être intéressé à mon travail et d'avoir accepté de faire partie du Jury.

J'exprime ma très profonde gratitude à Monsieur E.A. SCHWEIKERT, Professeur à l'Université du Texas A & M, pour nos fructueuses discussions, les encouragements amicaux, et pour l'honneur qu'il me fait en participant au Jury.

Monsieur le Dr. C. FRIEDLI, Responsable du groupe de recherche ANALYSE PAR ACTIVATION, a su, par les encouragements parfois trop optimistes, ses excellentes qualités pédagogiques, toujours conduire cette recherche avec bonne humeur et rigueur scientifique au moyen de patientes discussions. Je lui exprime ici mes profonds remerciements.

Que Monsieur WOLFLI, Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich, soit remercié pour les heures de faisceau accordées.

Je n'oublie pas mes camarades de groupe : - Monsieur M. COLIN, mon complice "routier sympa", avec lequel j'ai partagé ces dernières années, espoirs et déceptions, cela tant en radiochimie qu'en Zh-philie. Ce mémoire constituera avec le sien, un des résultats de la bonne atmosphère, permettant une ambiance propice au travail.

Je me souviendrai de nos discussions passionnées pendant ces pauses-café, qui troublaient par leur niveau sonore, le calme de nos bureaux. - Madame le Dr. ROUSSEAU, Messieurs MÖREROD et RODICCIO pour leur cordiale sympathie.

Je remercie tous ceux, Assistants, Techniciens, Secrétaires qui ont su ne serait-ce qu'un instant s'intéresser à mes problèmes.

Je tiens également à remercier spécialement, Messieurs U. WEBER et A. BRINNER, Opérateurs du tandem à Zurich. Ils ont largement contribué à ce travail grâce à leur compétence et leur compréhension.

Je suis redevable à Martine, mon épouse. La preuve du reconfort qu'elle a su m'apporter, est la réalisation de ce manuscrit, faite avec une énorme patience et dextérité.

## SOMMAIRE

	<u>Page</u>
INTRODUCTION .....	1
<u>CHAPITRE I</u> .....	3
NOTIONS THEORIQUES .....	3
1.1 Interaction des ions lourds avec la matière...	3
1.2 Caractéristiques énergétiques de la réaction nucléaire .....	5
1.3 Probabilité de la réaction : section efficace.	7
1.4 Production de radionucléides .....	9
1.5 Méthode de standardisation .....	10
1.6 Critères de choix des conditions expérimentales	14
 <u>CHAPITRE II</u> .....	 17
REACTIONS NUCLEAIRES SUR ELEMENTS LEGERS .....	17
2.1 Introduction .....	17
2.2 Objectif .....	20
2.3 Utilisation des périodes courtes .....	24
2.31 Avantages et difficultés de l'utilisation des périodes courtes ....	24
2.32 Méthode de l'activation cyclique .....	28
 <u>CHAPITRE III</u> .....	 33
DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX .....	33
3.1 Préparation des étalons et des échantillons ..	33
3.11 Conditionnement des cibles .....	34
3.12 Préparation des étalons au laboratoire.	34
3.2 Dispositifs d'irradiation .....	36
3.3 Ensemble de détection : mesure de la radioactivité .....	44
3.4 Traitement des données .....	47

	<u>Page</u>
<u>CHAPITRE IV</u> .....	53
REACTIONS NUCLEAIRES D'ANALYSES .....	53
4.1 Le carbone .....	53
4.2 Le bore .....	59
4.3 Le béryllium .....	65
4.4 Le lithium .....	80
<u>CHAPITRE V</u> .....	93
ANALYSES DE TRACES DE LITHIUM ET DE BERYLLIUM .....	93
5.1 Béryllium .....	93
5.11 Rôle et importance du béryllium .....	93
5.12 Méthodes d'analyse .....	95
5.13 Choix des conditions expérimentales ..	96
5.14 Résultats .....	97
5.141 Courbe d'étalonnage .....	97
5.142 Analyses des étalons NBS-SRM C1123 et NBS-SRM 1259 .	100
5.143 Analyses des alliages cupro-béryllium .....	105
5.144 Analyse d'un semi-conducteur ..	106
5.145 Analyses d'échantillons de l'environnement .....	109
5.146 Conclusion .....	112
5.2 Lithium .....	114
5.21 Rôle et importance du lithium .....	114
5.22 Méthodes d'analyse .....	114
5.23 Conditions expérimentales .....	116
5.24 Résultats .....	116
5.241 Courbe d'étalonnage .....	116
5.242 Analyses des étalons NBS-SRM 77a, USGS-G2 et USGS-AGV1 .....	118
5.3 Dosage simultané de béryllium et lithium ...	122
<u>CONCLUSION</u> .....	127
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> .....	129
<u>CURRICULUM VITAE</u>	

TABLES DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A	activité absolue	Bq
B	bruit de fond	
$A_S$	activité spécifique induite	$Bq \cdot g^{-1} \cdot ion^{-1}$
a	taux de comptage	$s^{-1}$
$a_o$	taux de comptage ramené à fin d'irradiation	$s^{-1}$
c	concentration pondérale	$\mu g \cdot g^{-1}$ ou ppm
dx	épaisseur massique	$mg \cdot cm^{-2}$
E	énergie	MeV
$\frac{dE}{dx}$	pouvoir d'arrêt	$MeV \cdot cm^2 \cdot mg^{-1}$
$E_b$	énergie de la barrière coulombienne	MeV
$E_c$	énergie cinétique	MeV
$E_m$	énergie moyenne pour un pouvoir d'arrêt moyen	MeV
$E_s$	énergie de seuil de la réaction	MeV
e	charge élémentaire	$1,602 \cdot 10^{-19} C$
$F_i$	fraction pondérale de l'élément i	
F	facteur de Fano	
G	facteur de correction tenant compte de la décroissance d'une période courte pendant sa mesure	$\frac{1}{1 - e^{-\lambda t}}$
I	intensité du faisceau	nA
k	nombre de cycles	
L	limite de sensibilité	



m	masse de la particule incidente ou du noyau-cible	u.m.a.
n	concentration d'atomes cibles	$g^{-1}$
n	nombre d'atomes radioactifs produits	
$N_A$	nombre d'Avogadro ( $6,03 \times 10^{23}$ )	$at \cdot mole^{-1}$
P	nombre de coups accumulés	
Q	bilan énergétique de la réaction	MeV
$r_o$	rayon nucléaire moyen	$1,2 \cdot 10^{-10} cm$
R	parcours d'une particule chargée dans la matière	$mg \cdot cm^{-2}$
$R_c$	parcours dans un composé	$mg \cdot cm^{-2}$
$R_i$	parcours dans l'élément pur i	$mg \cdot cm^{-2}$
s	surface irradiée	$cm^2$
S	facteur de saturation	$(1 - e^{-\lambda t_i})$
t	temps	s
$t_c$	durée du cycle	s
$t_D$	attente depuis fin d'irradiation jusqu'au début de comptage	s
$t_i$	durée d'irradiation	s
u	facteur schéma	
U	rapport des intégrales servant à la standardisation	
Y	taux de production pour cible épaisse	$ion^{-1}$
z	charge de la particule	$éq \cdot ion^{-1}$
Z	numéro atomique	

A	noyau-cible	
a	particule incidente	
B	produit de la réaction nucléaire	
b	particule résiduelle	
$\Phi$	flux de particules	ion·s <sup>-1</sup>
$\lambda$	constante radioactive	s <sup>-1</sup>
$\epsilon$	efficacité du détecteur	
$\epsilon_0$	permittivité du vide	C <sup>2</sup> J <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
$\Delta t$	durée de comptage	s
$\delta$	énergie pour la création d'une paire électron-trou	keV
$\sigma$	section efficace	cm <sup>2</sup>
$\xi$	abondance isotopique	
$\tau$	intervalle de temps séparant la fin de comptage d'une prochaine irradiation	s

### Indices

e	échantillon
s	standard

### Abréviations

u.m.a	unité de masse atomique (référence <sup>12</sup> C)
FWHM	Full Width at Half Maximum (Résolution) keV

## INTRODUCTION

Les éléments légers à caractère métallique, tels que le béryllium et le lithium, ont une grande importance dans des domaines variés (technologie solaire, industrie nucléaire, métallurgie des alliages et semi-conducteurs).

Par ailleurs, ces deux éléments sont reconnus toxiques. Les méthodes classiques d'analyses sont souvent de sensibilité moyennes et exigent fréquemment des séparations chimiques préalables.

Les réactions nucléaires basées sur l'activation aux neutrons, particules chargées (p, d, t,  $\alpha$ ) sont utilisées fort utilement à l'analyse de traces. Ces méthodes, contrairement aux techniques conventionnelles, ne nécessitent pas de grandes masses d'échantillons ; elles sont généralement sensibles et souvent non-destructives.

Récemment, les réactions nucléaires produites par les ions lourds ont été utilisées pour doser des traces d'éléments légers dans des matériaux divers.

Notre travail contribue à l'étude des réactions nucléaires induites par un faisceau d'oxygène-18 de faible énergie sur les éléments carbone, bore, béryllium et lithium.

Les réactions nucléaires  ${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, 2\alpha){}^{19}\text{O}$  et  ${}^7\text{Li}({}^{18}\text{O}, \alpha n){}^{20}\text{F}$  sont utilisées au dosage de traces de ces deux éléments simultanément.

# CHAPITRE I

## NOTIONS THEORIQUES

Les ions lourds accélérés sont utilisés pour déterminer des traces d'éléments superficiels par des techniques promptes (rétrodiffusion, réactions nucléaires promptes, etc...). Lorsque l'énergie du faisceau est supérieure à 1 MeV/uma, le volume de l'échantillon est irradié et, pour les éléments légers, cette analyse est souvent la seule méthode pour déterminer leur concentration d'une manière sûre et sensible.

Dans la première partie de notre étude, nous rappelons brièvement les notions générales théoriques<sup>(1)</sup>, nécessaires au choix des conditions expérimentales optimales. Ainsi, les interactions des ions lourds avec la matière, la cinématique de la réaction nucléaire, la probabilité de la réaction, les paramètres conduisant à la production de radionucléides, les méthodes de standardisation de l'analyse sont expliqués. L'optimisation de ces diverses caractéristiques conduit finalement aux choix des conditions expérimentales d'irradiation.

### 1.1 Interaction des ions lourds avec la matière

Lorsque des ions lourds bombardent une cible, leur interaction provoque des phénomènes complexes (excitation, ionisation, diffusion, etc...) dans la matière. Une représentation simple des phénomènes physiques en cause, consiste à imaginer des chocs successifs dans la cible. Ces diverses interactions provoquent un ralentissement des particules incidentes.

On définit alors deux paramètres :

a) Le parcours

Les ions lourds qui traversent la matière, perdent peu à peu leur énergie. Cette perte, très importante, provient essentiellement des effets d'ionisation et d'excitation des atomes de la cible traversée. Les ions lourds sont peu déviés par le cortège électronique de la matière : leur trajectoire est quasiment rectiligne. La distance moyenne franchie par les ions avant la perte totale de leur énergie cinétique, constitue le parcours R, défini par l'intégrale de l'épaisseur massique, dx, exprimée en  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  :

$$R = \int_0^x dx \quad (1.1)$$

Le parcours linéaire des ions lourds est généralement compris entre  $10\mu\text{m}$  et  $100\mu\text{m}$ .

b) Le pouvoir d'arrêt

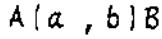
Comme nous l'avons mentionné plus haut, le parcours du ion lourd dans la matière est reliée à son énergie cinétique. Par un changement de variable, il vient :

$$R = \int_0^x dx = \int_E^0 \left(\frac{dx}{dE}\right) \cdot dE \quad (1.2)$$

où  $\left(\frac{dx}{dE}\right)$  est l'inverse du pouvoir d'arrêt, exprimé en  $\text{MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ , qui dépend fortement du numéro atomique de la matière traversée et de son potentiel d'ionisation.

## 1.2 Caractéristiques énergétiques de la réaction nucléaire

Soit la réaction nucléaire



où A est le noyau-cible, a, la particule incidente accélérée, b, la particule résiduelle et B le produit de la réaction. En considérant les principes de conservation d'énergie, on peut déterminer le bilan énergétique de la réaction, Q, dans le référentiel du laboratoire :

$$Q = \left( (m_a + m_A) - (m_b + m_B) \right) c^2 \quad (1.3)$$

où c est la vitesse de la lumière, et m la masse des particules. Dans la pratique, la valeur de ce paramètre énergétique est obtenue à partir des excès de masse,  $\Delta m$ , fournis par la littérature<sup>(2)</sup> :

$$Q = (\Delta m_A + \Delta m_a) c^2 - (\Delta m_B + \Delta m_b) c^2 \quad (1.4)$$

Si le bilan Q est positif, la réaction est exoénergétique ; l'énergie de seuil de la réaction, notée  $E_s$ , est nulle.

Lorsque Q est négatif, la réaction est endoénergétique.

Elle ne se produit que si la particule incidente a une énergie cinétique supérieure à Q. En tenant compte du principe de conservation du mouvement, seule la fraction  $m_A / (m_a + m_B)$  de

l'énergie de seuil minimum obtenue dans un référentiel des centres de masse, est décrite par :

$$E_s = - Q \frac{m_a + m_A}{m_A} \quad (1.5)$$

Pour qu'une particule incidente chargée réagisse avec un noyau donné, elle doit franchir la barrière coulombienne,  $E_b$ , calculée par les lois électrostatiques :

$$E_b = \frac{Z_a \cdot Z_A \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0 (m_a^{1/3} + m_A^{1/3})} \quad (1.6)$$

où  $Z_a$ ,  $Z_A$  sont les numéros atomiques de la particule incidente et du noyau-cible,  $e$  la charge de l'électron ( $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ ),  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $8,854 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) et  $r_0$  le rayon nucléaire moyen ( $1,2 \cdot 10^{-13} \text{cm}$ ).

La particule incidente, avant d'entrer en collision avec le noyau-cible, doit posséder une énergie cinétique,  $E_c$ , supérieure à la barrière coulombienne. Cette énergie cinétique est donnée par la relation :

$$E_c = E_b \frac{m_a + m_A}{m_A} \quad (1.7)$$

Le choix des conditions expérimentales est dicté en premier lieu par le calcul de  $Q$ ,  $E_s$ ,  $E_b$  et  $E_c$ . Ces paramètres caractéristiques peuvent être obtenus à l'aide d'un programme d'ordinateur<sup>(3)</sup>.

### 1.3 Probabilité de réaction : section efficace

En supposant la production d'un seul radioélément, de constante radioactive  $\lambda$ , l'irradiation d'un élément par un faisceau d'ions, crée un nombre d'atomes radioactifs,  $N$ , d'activité  $A$ , proportionnelle au nombre,  $n$ , d'atomes contenus dans la cible d'épaisseur massique  $dx$ .

$$A = \lambda N \quad (1.8)$$

La connaissance de la probabilité de la réaction nucléaire ou section efficace,  $\sigma$ , permet de quantifier la réaction, et ainsi conduire à un choix des conditions expérimentales d'analyse. La détermination absolue de la section efficace est relativement compliquée. La forme analytique de  $\sigma$  n'est pas simple et sa connaissance exige la modélisation de la réaction nucléaire<sup>(1,4,5)</sup>. Le plus souvent  $\sigma$  est déterminé expérimentalement en mesurant l'activité du produit en fonction de l'énergie de la particule incidente.

Les noyaux radioactifs formés après l'irradiation d'une cible mince pendant une durée  $t_i$ , induisent une activité :

$$A = n \cdot \phi \cdot \sigma \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) \quad (1.9)$$

Cette activité dépend fortement du flux de particules incidentes,  $\phi$ , de la section efficace de la réaction nucléaire, et du facteur de saturation  $S = 1 - e^{-\lambda t_i}$ , qui représente la fraction de l'activité produite pour un bombardement de durée  $t_i$  comparée à celle obtenue pour une irradiation infinie. La proportionnalité entre la masse de l'élément irradié et l'activité est une relation essentielle dans l'analyse par activation.



L'équation (1.9), ne peut pas être appliquée directement à l'analyse par activation aux particules chargées, puisque la section efficace varie tout au long du parcours des ions dans la cible.

La relation (1.9) prend alors la forme :

$$A = n \cdot \phi \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) \int_0^x \sigma(x) dx \quad (1.10)$$

$$\text{ou } A = n \cdot \phi \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) \int_E^0 \sigma(E) \frac{dx}{dE} dE \quad (1.11)$$

On fait apparaître une activité A, dépendant de l'énergie, de la probabilité de réaction, du pouvoir d'arrêt de la cible, et du flux de particules.

Le flux d'ions incidents est aisément relié au courant électrique, I, mesuré en  $\mu\text{A}$  :

$$\phi = I \cdot \frac{6,242 \cdot 10^{12}}{z} \quad (1.12)$$

La méthode absolue qui, à partir de la mesure de l'activité, permet la détermination directe du nombre d'atomes-cibles est difficile à mettre en oeuvre. Elle exigerait la connaissance rigoureuse des paramètres, mentionnés plus haut (relation 1.11) qui sont connus en général, avec un peu de précision<sup>(6,7)</sup>. Pour contourner cette difficulté, on lui préfère une méthode relative. L'irradiation d'un échantillon et d'un étalon à la même énergie, permet d'écrire pour l'échantillon :

$$n_e = \frac{A_e}{\phi_e \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) \int_E^0 \sigma(E) \left(\frac{dx}{dE}\right)_e dE} \quad (1.13)$$

et pour l'étalon :

$$n_s = \frac{A_s}{\phi_s \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) \int_E^0 \sigma(E) \left(\frac{dx}{dE}\right)_s dE} \quad (1.14)$$

En faisant le rapport de ces deux quantités et en introduisant le courant I par la relation (1.12), il vient :

$$n_e = n_s \cdot \frac{A_e}{A_s} \cdot \frac{S_s}{S_e} \cdot \frac{I_s}{I_e} \cdot \frac{\int_E^0 \sigma(E) \left(\frac{dx}{dE}\right)_s dE}{\int_E^0 \sigma(E) \left(\frac{dx}{dE}\right)_e dE} \quad (1.15)$$

Il apparaît que la principale difficulté dans le calcul des concentrations dépend fortement de la connaissance du rapport des intégrales. L'estimation de cette grandeur a suscité la mise au point des méthodes de calibration, que nous verrons plus loin.

#### 1.4 Production des radionucléides

Dans le cas précis de l'analyse par activation des particules chargées, on définit un terme de rendement du processus de formation des radionucléides : le taux de production pour cibles épaisses,  $\gamma$ , (8,9)

$$\gamma = 6,242 \cdot 10^{12} \cdot \frac{n\lambda}{z} \int_E^0 \sigma(E) \frac{dx}{dE} dE \quad (1.16)$$

Ce taux de production est indépendant de la durée d'irradiation et il est calculé pour un élément cible pur. En revanche, il dépend de l'énergie de la particule incidente.

On le détermine expérimentalement à une énergie incidente donnée, par la mesure de l'activité du radionucléide formé.

Dans la pratique, le tracé expérimental de l'activité créée après irradiation d'une cible épaisse, en fonction de l'énergie des ions incidents, aboutit à la courbe d'activation. La dérivation de cette courbe d'activation conduit à la fonction d'excitation. Cette courbe représente la variation de la section efficace en fonction de l'énergie des ions incidents.

### 1.5 Méthodes de standardisation

Comme nous l'avons déjà mentionné, il est essentiel de connaître le rapport

$$U = \frac{\int_E^0 \sigma(E) \left(\frac{dx}{dE}\right)_s dE}{\int_E^0 \sigma(E) \left(\frac{dx}{dE}\right)_e dE} \quad (1.17)$$

si l'on veut déterminer la concentration d'un élément contenu dans l'échantillon à analyser.

Plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature dont nous rappelons brièvement les avantages et les limites.

#### a) La méthode de l'étalon interne

Etablie par ALBERT et al<sup>(10)</sup>, elle recourt à un étalon dont la matrice est identique à celle des échantillons et dont la teneur est du même ordre de grandeur. La comparaison des activités induites permet de déduire la concentration de l'impureté à doser. Dans le domaine des faibles concentrations, cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter l'emploi d'un échantillon étalonné.

b) Méthode de l'épaisseur équivalente <sup>(11)</sup>

Dans cette méthode, on définit une épaisseur équivalente correspondant à l'épaisseur fictive dans laquelle se serait répartie l'activité totale si la section efficace s'était conservée uniforme. Sa détermination est obtenue expérimentalement en irradiant un empilement de feuilles minces contenant une quantité connue de l'élément à doser.

c) Méthode du pouvoir d'arrêt moyen

Pour une énergie incidente donnée, l'intégrale de la relation (1.11) peut se résoudre en considérant une section efficace moyenne ou un pouvoir d'arrêt moyen.

$$\int_E^0 \sigma(E) \frac{dx}{dE} dE \approx \begin{cases} \bar{\sigma} \cdot \int_E^0 \frac{dx}{dE} dE \\ \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} \int_E^0 \sigma(E) dE \end{cases}$$

Dans la perspective d'améliorer la précision de l'analyse, ISHII et al <sup>(12)</sup> définissent un pouvoir d'arrêt moyen

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{E_m}^{-1} = \frac{\int_E^0 \sigma(E) \frac{dx}{dE} dE}{\int_E^0 \sigma(E) dE} \quad (1.18)$$

où  $E_m$  est l'énergie moyenne correspondant au pouvoir d'arrêt moyen, obtenue à partir du taux de production pour cible épaisse et dépendant de l'énergie incidente. Comme l'intégrale  $\int \sigma(E) dE$  ne dépend plus de la nature de la cible, le rapport des intégrales de la relation (1.17) se ramène au rapport des

pouvoirs d'arrêts moyens dans l'échantillon et l'étalon :

$$U = \frac{\overline{\left(\frac{dE}{dx}\right)}_{E_m, e}}{\overline{\left(\frac{dE}{dx}\right)}_{E_m, s}} \quad (1.19)$$

d) Méthode de la section efficace moyenne

Définie par HAHN et RICCI<sup>(7)</sup>, la méthode est basée sur l'introduction de la section efficace moyenne,  $\bar{\sigma}$  :

$$\bar{\sigma} = \frac{\int_E^0 \sigma(E) \frac{dx}{dE} dE}{\int_E^0 \frac{dx}{dE} dE} \quad (1.20)$$

Pour une énergie incidente donnée,  $\bar{\sigma}$  ne dépend plus ni de l'énergie, ni de la nature de la cible. De la relation (1.2), il vient :

$$\int_E^0 \sigma(E) \frac{dx}{dE} dE = \bar{\sigma} \cdot R \quad (1.21)$$

Le rapport des intégrales de la relation (1.17) devient alors

$$U \cong \frac{R_s}{R_e} \quad (1.22)$$

L'écart entre la valeur de U, calculée numériquement, et celle obtenue par le rapport des parcours, croît avec les masses de la particule incidente et du noyau-cible, mais n'excède en aucun cas 10%<sup>(6,13)</sup>.

L'équation (1.15) prend alors une forme plus simple :

$$n_e = n_s \cdot \frac{A_e}{A_s} \cdot \frac{I_s}{I_e} \cdot \frac{S_s}{S_e} \cdot \frac{R_s}{R_e} \quad (1.23)$$

Le calcul de la concentration est aisé en considérant :

1°) la relation,  $n = \frac{c \cdot N_A}{m}$ , liant la concentration du nombre d'atomes de l'impureté à doser par le nombre d'Avogadro  $N_A$  et la masse atomique  $m$ .

2°) un comptage de l'échantillon et du standard dans les mêmes conditions géométriques, qui permet d'utiliser directement les taux de comptage  $a_e$  et  $a_s$  au lieu des activités.

La concentration,  $c_e$ , de l'élément recherché dans l'échantillon devient :

$$c_e = c_s \cdot \frac{a_e}{a_s} \cdot \frac{I_s}{I_e} \cdot \frac{S_s}{S_e} \cdot \frac{R_s}{R_e} \quad (1.24)$$

Les parcours de la particule incidente dans les différentes matrices sont tirés des tables<sup>(14)</sup>. Pour un composé, le parcours,  $R_c$ , est obtenu par la loi de Bragg :

$$\frac{1}{R_c} = \sum_i \frac{f_i}{R_i}$$

où  $f_i$  est la fraction pondérale de l'élément  $i$  et  $R_i$ , le parcours de l'ion incident dans l'élément pur.

En résumé, les diverses méthodes de standardisation présentent les limites suivantes :

- a) la méthode de l'étalon interne n'est guère utilisée que dans des analyses de routine lorsque la matrice reste identique d'un échantillon à l'autre (analyse de C, O, N dans silicium, par exemple).
- b) la méthode de l'épaisseur équivalente reste limitée aux cas où l'on peut disposer d'étalons minces et n'a guère été utilisée que pour le dosage d'éléments tels que l'oxygène<sup>(15)</sup>.
- c) la méthode du pouvoir d'arrêt moyen est certainement la plus précise de toutes. Elle est cependant d'un usage moins pratique que la méthode de la section efficace moyenne.
- d) cette dernière reste la plus couramment employée dans l'analyse par activation aux ions lourds. Elle comporte cependant l'inconvénient d'une augmentation des incertitudes expérimentales à basse énergie ( $E < 0,5$  MeV/uma).

Enfin, une comparaison de ces deux dernières méthodes montre un faible écart quand l'énergie incidente augmente. Cette différence devient encore plus faible lorsque l'échantillon et l'étalon présentent des numéros atomiques voisins.

La méthode de la section efficace moyenne est particulièrement commode ; elle est souvent utilisée dans le cas des analyses multiélémentaires.

#### 1.6 Critères de choix des conditions expérimentales

Le choix de l'énergie la plus appropriée à l'analyse peut être fait rapidement à l'aide de la courbe d'activation. Une fois l'énergie incidente et le flux de particules choisis, l'analyste peut évaluer les limites de sensibilité de la méthode.

Ce choix, pourtant n'est pas définitif puisqu'il ne tient pas compte de deux types d'interférences : l'interférence nucléaire ou instrumentale qui peut affecter la sélectivité de l'analyse.

En effet, pendant le bombardement aux ions lourds, des éléments autres que celui faisant l'objet de l'étude, sont susceptibles de donner le même produit que l'élément recherché. Face au grand nombre de réactions nucléaires possibles, un programme de calcul<sup>(3)</sup> établit une liste des interférences nucléaires potentielles. Ces éléments interférents peuvent être identifiés, par le calcul des paramètres cinématiques de leur réaction avec la particule incidente. Les données fournies au programme d'ordinateur sont (i) les numéros atomiques et les nombres de neutrons de l'élément recherché, de la particule incidente et du produit de la réaction, (ii) la valeur maximale de l'énergie incidente choisie,  $E_0$ . Le programme calcule alors l'énergie de seuil et la barrière coulombienne de toutes les réactions conduisant à la formation du radionucléide d'intérêt, à partir d'une bibliothèque de données constituée par les excès de masse de tous les isotopes naturels<sup>(2)</sup>. Les réactions qui aboutissent à des énergies  $E_s$  ou  $E_b$  supérieures à  $E_0$ , sont rejetées. Une liste des interférences nucléaires potentielles, de même que l'abondance isotopique de chaque élément, est fournie.

Les interférences instrumentales sont liées à la nature de l'échantillon et ne peuvent de ce fait être estimées a priori. Elle conduisent à la production d'autres radionucléides qui lors de la mesure, peuvent masquer la raie  $\gamma$  du produit d'intérêt. Si la période de ce dernier le permet, on peut s'affranchir de cette difficulté en procédant à une séparation radiochimique.

Ainsi, le choix définitif de l'énergie d'analyse est opéré quand l'expérimentateur aura quantifié ces interférences.





## CHAPITRE II

### REACTIONS NUCLEAIRES

### SUR ELEMENTS LEGERS

#### 2.1 Introduction

Dans le cas de l'analyse par activation aux particules chargées, le choix d'une réaction nucléaire dépend de la nature du problème étudié et des propriétés physiques, chimiques et nucléaires de l'élément à doser et de la matrice ; le seuil des réactions nucléaires augmente sensiblement avec la masse atomique de l'élément irradié. Ce mode d'activation est surtout utilisé pour déterminer la concentration d'éléments légers ; il est spécialement adapté au dosage des impuretés dans les couches superficielles ou dans la masse de l'échantillon<sup>(16,17)</sup>.

Si les neutrons sont fréquemment utilisés pour doser des traces d'éléments de  $z$  moyen ou élevé<sup>(18,19)</sup>, les particules chargées et plus particulièrement les ions lourds sont le plus souvent employés dans le cas d'analyse de traces d'éléments légers<sup>(16,20-22)</sup>. Par exemple, l'hydrogène et l'hélium peuvent être dosés par des réactions inverses<sup>(22-24)</sup> pour lesquelles on échange le projectile et la cible ; ainsi la réaction du dosage du lithium,  ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ , est inversée en  ${}^1\text{H}({}^7\text{Li},n){}^7\text{Be}$ . D'abord appliqué au dosage d'éléments très légers, l'emploi des ions lourds s'est élargi récemment à d'autres éléments légers tels que lithium<sup>(25-27)</sup>, béryllium<sup>(26,28)</sup>, bore<sup>(25,26,29)</sup>, carbone<sup>(25)</sup>, azote<sup>(25)</sup>, oxygène<sup>(25,30)</sup>, silicium<sup>(31)</sup>, soufre<sup>(31,32)</sup>.

Tableau II.1 : Résultat de la recherche bibliographique systématique

Faisceau	Energie (MeV)	Réaction	Produit	Période	Limite (ng)	Interférences nucléaires (%)	Réf.
${}^6\text{Li}$	7	${}^6\text{Li}({}^6\text{Li}, xn)$	${}^{11}\text{C}$	20,5 mn	0,75	B (50)	25,26
	7	${}^9\text{Be}({}^6\text{Li}, 2n)$	${}^{13}\text{N}$	10 mn	2	C (20)	26
	7	${}^{10-11}\text{B}({}^6\text{Li}, xn)$	${}^{15}\text{O}$	122 s	350	N (30)	25
	7	${}^{14}\text{N}({}^6\text{Li}, n)$	${}^{19}\text{Ne}$	17,5 s	1500	-	25
	7	${}^{12}\text{C}({}^6\text{Li}, \alpha)$	${}^{14}\text{O}$	70,5 s	415	-	25
	7	${}^{12}\text{C}({}^6\text{Li}, n)$	${}^{17}\text{F}$	67,5 s	1000	-	25
	7	${}^{16}\text{O}({}^6\text{Li}, \alpha)$	${}^{18}\text{F}$	110 mn	1,0	N (40)	25
	7	${}^{16}\text{O}({}^6\text{Li}, n)$	${}^{21}\text{Na}$	23 s	1500	-	25
${}^7\text{Li}$	74	${}^1\text{H}({}^7\text{Li}, n)$	${}^7\text{Be}$	53 j	850	Li (0,6) Mg (0,8) C (0,1)	23
	21				46	B (0,2) Mg (0,4)	23
	7	${}^7\text{Li}({}^7\text{Li}, 3n)$	${}^{11}\text{C}$	20,5 mn	30		25

Tableau II.1 : suite

Faisceau	Energie	Réaction (MeV)	Produit	Période	Limite (ng)	Interférences nucléaires (%)	Réf.
${}^7\text{Li}$	7	${}^{12}\text{C}({}^7\text{Li},n)$	${}^{18}\text{F}$	110 mn	1,5	N (40) O (10)	25
${}^9\text{Be}$	13,5	${}^6\text{Li}({}^9\text{Be},2n)$	${}^{13}\text{N}$	10 mn	-	-	26
	13,5	${}^{10}\text{B}({}^9\text{Be},n)$	${}^{18}\text{F}$	110 mn	0,25	N (50) C (0,5)	26
	7,8				3,5	N (30)	26
	14	${}^{16}\text{O}({}^9\text{Be},p)$	${}^{24}\text{Na}$	15 h	50	Na Mg	30
${}^{10}\text{B}$	64	${}^1\text{H}({}^{10}\text{B},\alpha)$	${}^7\text{Be}$	53 j	200	Be (2,4) Li (28)	23
	27				8	B (0,5) Mg (0,1)	33
${}^{11}\text{B}$	66	${}^1\text{H}({}^{11}\text{B},n)$	${}^{11}\text{C}$	20 mn	430	C	24
${}^{12}\text{C}$	12	${}^7\text{Li}({}^{12}\text{C},n)$	${}^{18}\text{F}$	110 mn	1	B (5) C (0,1)	26
${}^{14}\text{N}$	12,5	${}^{6-7}\text{Li}({}^{14}\text{N},xn)$	${}^{18}\text{F}$	110 mn	2	Be (100)	27
${}^{16}\text{O}$	16	${}^7\text{Li}({}^{16}\text{O},\alpha n)$	${}^{18}\text{F}$	110 mn	10	B (1)	25

Le tableau II.1 présente le résultat d'une recherche bibliographique automatique portant sur les dix dernières années. Seuls ont été pris en considération, les publications portant sur le dosage des éléments légers ( $1 \leq Z \leq 8$ ) à l'exclusion des études de physique nucléaire. Les données de la littérature concernant un faisceau d'oxygène-18 sont reportées dans la tableau II.2. A côté des limites de détection, exprimées en valeur absolue, figurent les interférences nucléaires avec leur importance en pour-cent. Certaines des réactions étudiées conduisent à un dosage plus sensible que celui atteint par d'autres méthodes. De plus, l'analyse est souvent non-destructive. La plupart des réactions nucléaires de dosage présentent cependant des interférences importantes qui en limitent l'application. Par exemple, le lithium est dosé par un faisceau de  ${}^6\text{Li}$  avec une excellente sensibilité, mais le bore constitue une interférence majeure ; de plus, le  ${}^{11}\text{C}$  produit est un émetteur  $\beta^+$  pur dont la détection nécessite le plus souvent une séparation radiochimique pour s'affranchir des interférences instrumentales.

## 2.2 Objectif

L'objectif de ce travail consiste à étudier les possibilités d'application de réactions nucléaires induites par un faisceau d'oxygène-18 sur les éléments légers ( $Z \leq 6$ ). Dans ce but, une recherche systématique des réactions nucléaires provoquées par bombardement des éléments légers (à l'exclusion de l'hélium) avec ce faisceau a été réalisée. Celles conduisant à la formation d'un radioisotope par émission de particules simples ( $n, p, d, t, \alpha, \text{Li}$ ) sont collectionnées dans le tableau II.2. La plupart des bilans énergétiques de ces réactions sont positifs, ( $E_s = 0$ ) et les valeurs de la barrière coulombienne sont relativement basses. On remarque également que peu de radioisotopes attendus ont une période supérieure à 10 minutes.

Tableau II.2 : Caractéristiques nucléaires des réactions  
de l'oxygène-18 avec les éléments légers

Réaction	Q (MeV)	E <sub>b</sub> (MeV)	Produit		Réf.	
			T	E <sub>γ</sub> (keV)		
${}^1\text{H}({}^{18}\text{O},n){}^{18}\text{F}$	-2,4	40,3	109,8	mn	511 (β <sup>+</sup> )	34
${}^6\text{Li}({}^{18}\text{O},p){}^{23}\text{Ne}$	11,2	20,8	38,0	s	440	
${}^6\text{Li}({}^{18}\text{O},\alpha){}^{20}\text{F}$	10,9		11,4	s	1634	
${}^6\text{Li}({}^{18}\text{O},2\alpha){}^{16}\text{N}$	2,7		7,1	s	6128	
${}^7\text{Li}({}^{18}\text{O},n){}^{24}\text{Na}$	14,5	18,2	15,00	h	1369	
${}^7\text{Li}({}^{18}\text{O},p){}^{24}\text{Ne}$	12,8		3,38	mn	472	
${}^7\text{Li}({}^{18}\text{O},d){}^{23}\text{Ne}$	6,1		38,0	s	440	
${}^7\text{Li}({}^{18}\text{O},\alpha){}^{21}\text{F}$	11,8		4,3	s	351	
${}^7\text{Li}({}^{18}\text{O},\alpha n){}^{20}\text{F}$	2,8		11,4	s	1634	
${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O},p){}^{26}\text{Na}$	10,2	19,6	1,0	s	1809	
${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O},d){}^{25}\text{Na}$	6,8		59,7	s	390	35,37
${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O},t){}^{24}\text{Na}$	-5,8		15,00	h	1369	35,37

Tableau II.2 : suite

Réaction	Q (MeV)	E <sub>b</sub> (MeV)	Produit		Réf.
			T	E <sub>γ</sub> (keV)	
${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, \alpha){}^{23}\text{Ne}$	13,3	19,6	38,0 s	440	35
${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, {}^5\text{Li}){}^{22}\text{F}$	-3,9		4,0 s	1280	
${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, {}^6\text{Li}){}^{21}\text{F}$	-3,5		4,3 s	351	
${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, {}^7\text{Li}){}^{20}\text{F}$	-4,3		11,4 s	1634	
${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, 2\alpha){}^{19}\text{O}$	2,3		27,1 s	197	35-37
${}^{10}\text{B}({}^{18}\text{O}, \text{p}){}^{27}\text{Mg}$	18,6	22,5	9,48 mn	843	37
${}^{10}\text{B}({}^{18}\text{O}, \alpha){}^{24}\text{Na}$	17,3		15,00 h	1369	37
${}^{10}\text{B}({}^{18}\text{O}, {}^5\text{Li}){}^{23}\text{Ne}$	4,7		38,0 s	440	37
${}^{10}\text{B}({}^{18}\text{O}, 2\alpha){}^{20}\text{F}$	6,3		11,4 s	1634	37

Tableau II.2 : suite

Réaction	Q (MeV)	E <sub>b</sub> (MeV)	Produit		Réf.		
			T	E <sub>γ</sub> (keV)			
$^{11}\text{B}(^{18}\text{O},\text{n})^{28}\text{Al}$	16,7	20,9	2,31	mn	1779	31,37	
$^{11}\text{B}(^{18}\text{O},\text{p})^{28}\text{Mg}$	15,6		21,30	h	1342		
$^{11}\text{B}(^{18}\text{O},\text{d})^{27}\text{Mg}$	9,3		9,48	mn	943		
$^{11}\text{B}(^{18}\text{O},\alpha)^{25}\text{Na}$	14,8		59,7	s	390		
$^{11}\text{B}(^{18}\text{O},\alpha\text{n})^{24}\text{Na}$	-22,4		15,00	h	1369		
$^{11}\text{B}(^{18}\text{O},^5\text{Li})^{24}\text{Ne}$	-24,4		3,38	mn	472		
$^{11}\text{B}(^{18}\text{O},^6\text{Li})^{23}\text{Ne}$	-1,1		38,0	s	440		
$^{11}\text{B}(^{18}\text{O},2\alpha)^{21}\text{F}$	5,5		4,3	s	351		
$^{12}\text{C}(^{18}\text{O},\text{p})^{29}\text{Al}$	10,1	23,5	6,60	mn	1273		38
$^{12}\text{C}(^{18}\text{O},\text{d})^{28}\text{Al}$	2,9		2,31	mn	1779		34,38
$^{12}\text{C}(^{18}\text{O},^5\text{Li})^{25}\text{Na}$	-3,1		59,7	s	390		



Les énergies des transitions  $\gamma$  les plus abondantes  $\gamma$  figurent aussi. Les références des réactions déjà décrites dans la littérature sont données ; seules les réactions  ${}^1\text{H}({}^{18}\text{O},n){}^{18}\text{F}$  et  ${}^{11}\text{B}({}^{18}\text{O},d){}^{27}\text{Mg}$  ont été appliquées à l'analyse. Enfin, les réactions  $\text{Li} + {}^{18}\text{O}$  n'ont pas été étudiées à notre connaissance. Une étude récente<sup>(34)</sup> a montré que le dosage de l'hydrogène est rendu difficile par l'abondance des interférences nucléaires ; de plus, l'énergie de l'ion  ${}^{18}\text{O}$  incident utilisée est très élevée.

Pour les éléments restant (Li, Be, B, C), les produits de leurs réactions avec l'oxygène-18 présentent de nombreuses raies  $\gamma$  caractéristiques pour lesquelles la spectrométrie  $\gamma$  est un moyen de mesure approprié. Ceux de courte période sont particulièrement intéressants pour l'analyse. En effet, si la réaction d'intérêt ne présente pas trop d'interférences nucléaires, le dosage de l'élément en question peut s'effectuer non-destructivement et rapidement. Leur utilisation à des fins analytiques pose cependant des problèmes dus en grande partie à la brièveté de leur période. Ce fait a retardé leur application.

## 2.3 Utilisation des périodes courtes

### 2.31 Avantages et difficultés de l'utilisation des périodes courtes

Les radionucléides de périodes courtes sont caractérisés par la décroissance de leur activité pendant la durée du comptage<sup>(39)</sup>. Par ailleurs, l'activité à saturation est rapidement atteinte et engendre des pertes de comptage pour des sections efficaces importantes. En choisissant les conditions d'irradiation et de comptage, il est pourtant possible de pallier à ces difficultés.

Pendant la mesure, le taux de comptage du radionucléide décroît en suivant la loi classique  $a = a_0 e^{-\lambda t}$ . Soit  $a \cdot \Delta t$ , le nombre de coups enregistrés pendant une durée de comptage  $\Delta t$ , et  $a_0$ , le taux de comptage initial.

Alors :

$$a \cdot \Delta t = a_0 \int_0^{\Delta t} e^{-\lambda t} \cdot dt \quad (2.1)$$

Par intégration, il vient :

$$a_0 = \frac{a \cdot \Delta t \cdot \lambda}{1 - e^{-\lambda \Delta t}} \quad (2.2)$$

On voit apparaître ainsi un facteur de correction dépendant de la durée de comptage :

$$G = \frac{1}{1 - e^{-\lambda \Delta t}} \quad (2.3)$$

Enfin, la durée d'irradiation doit être choisie de manière adéquate. Quel que soit le radionucléide d'intérêt, la durée optimale d'irradiation en analyse par activation, se situe entre une et deux périodes du radioisotope formé (fig. 2.1).

Comme le flux d'ions lourds est rarement intense, l'activité résultant d'une seule irradiation, est faible. Pour obtenir une bonne statistique, les opérations d'irradiation et de comptage doivent être répétées plusieurs fois. Il faut donc disposer d'une électronique permettant l'accumulation des mesures successives et la répétition du cycle irradiation-comptage.

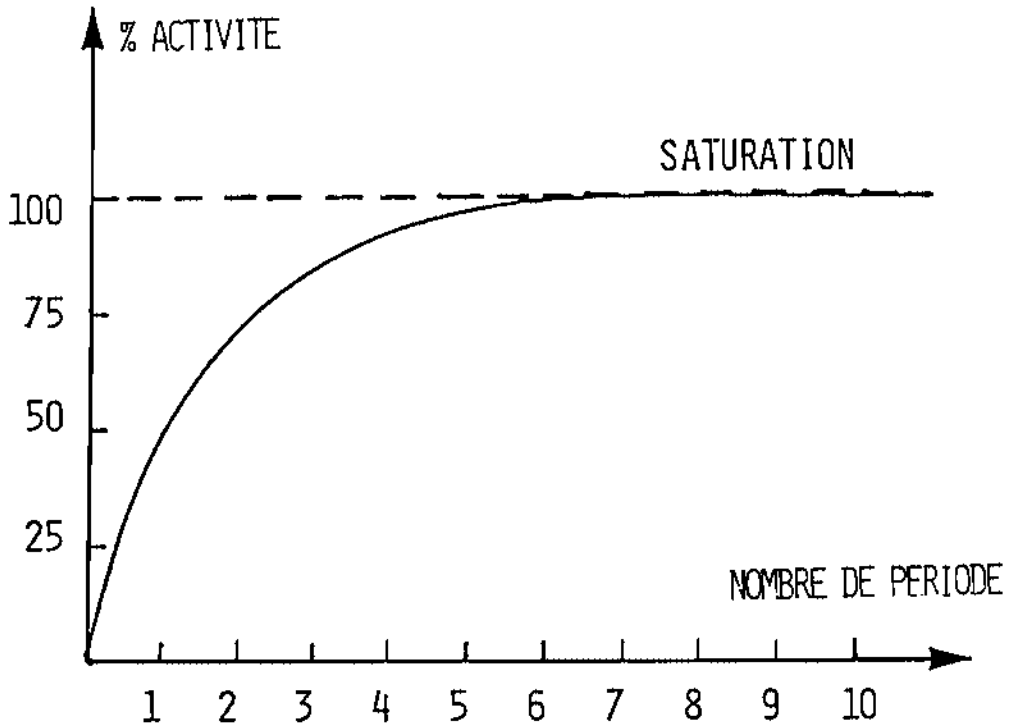


Fig. 2.1 : Augmentation de l'activité en fonction de la durée d'irradiation

En analyse par activation, on distingue les étapes successives suivantes :

- l'irradiation
- le transport de l'échantillon vers le détecteur
- la détection des produits formés et la détermination quantitative du rayonnement émis.

Avec l'emploi des courtes périodes, il est évident q'une séparation radiochimique n'entre pas en ligne de compte. Elle demande un temps considérable de mise en oeuvre, plusieurs minutes au moins.

Le premier paramètre à maîtriser est le transport de l'échantillon irradié vers le détecteur. Il doit être le plus court possible afin d'éviter des pertes de comptage trop importantes. Plusieurs solutions ont été proposées. La plus usitée est un système pneumatique<sup>(41-44)</sup> pour lequel le temps de transfert, sur une vingtaine de mètres, est réduit à une seconde environ. Cette technique est couramment employée pour l'irradiation aux neutrons, mais ne se prête pas à l'irradiation aux ions lourds dont l'énergie est rarement suffisante pour franchir les parois du conduit pneumatique. On a recours à des systèmes de porte-échantillons mobiles (systèmes à pistons, clapets ou roue)<sup>(25,36)</sup>.

Le second paramètre à optimiser est la durée de comptage. Comme nous l'avons déjà mentionné, la mesure d'une source dont l'activité décroît rapidement, occasionne des pertes dont il faut tenir compte dans l'évaluation des conditions optimales de comptage.

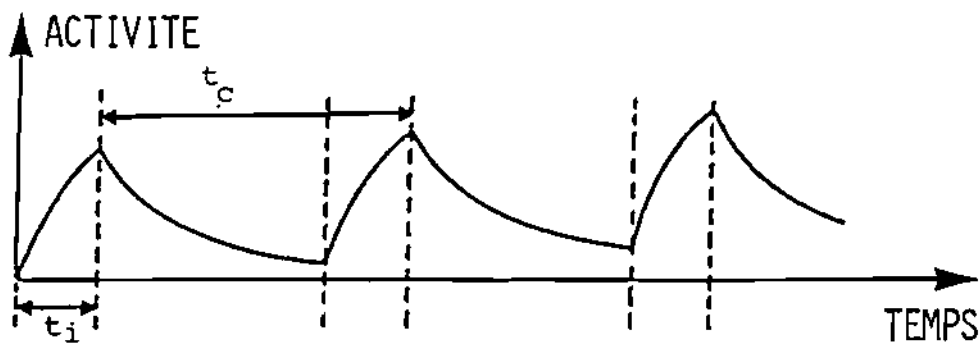


Fig. 2.2 : Variation de l'activité dans le cas d'une irradiation intermittente.

( $t_i$  = durée de l'irradiation,  $t_c$  = durée du cycle).

L'irradiation intermittente aboutit ainsi à une activation cyclique. Cette technique d'irradiation offre l'avantage de la rapidité d'exécution. Il n'est pas nécessaire d'attendre la décroissance totale du radioélément formé, ce qui accélère encore le rythme (figure 2.2).

Mais dans ce cas, la durée du cycle,  $t_c$ , laps de temps entre deux irradiations successives, devient un paramètre important. Il faut alors faire varier tous les paramètres mentionnés ci-dessus en fonction de la période du radioélément et de celles des interférences.

Enfin, le cycle irradiation-transfert-comptage peut être reproduit indéfiniment. Là encore, on choisira le nombre de cycles en fonction de la précision que l'on attend.

### 2.32 Méthode de l'activation cyclique

L'activation après une seule irradiation ininterrompue pendant une durée  $t_1$ , est donnée par l'équation (1.11). Dans le cas d'une irradiation cyclique, il faut établir une expression analogue qui relie le nombre total de coups accumulés,  $P_t$ , au taux de comptage à la fin d'une irradiation unique. Ce dernier permet de déterminer la section efficace de la réaction.

La réponse du détecteur pendant la seconde période de comptage est due à l'activité résiduelle provenant de la première irradiation, augmentée de celle produite au cours de la seconde irradiation<sup>(45)</sup> comme le montre la figure 2.3.

En supposant le flux d'ions constant pendant les irradiations, le nombre de coups accumulés pendant le premier comptage,  $P_1$ , s'écrit :

$$P_1 = P_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t_1}) (1 - e^{-\lambda \Delta t}) e^{-\lambda t_D} \quad (2.4)$$

où  $P_0$  est le nombre de coups ramenés à fin d'irradiation,  $\Delta t$ , la durée de comptage et  $t_D$ , le délai entre fin d'irradiation et début de comptage.

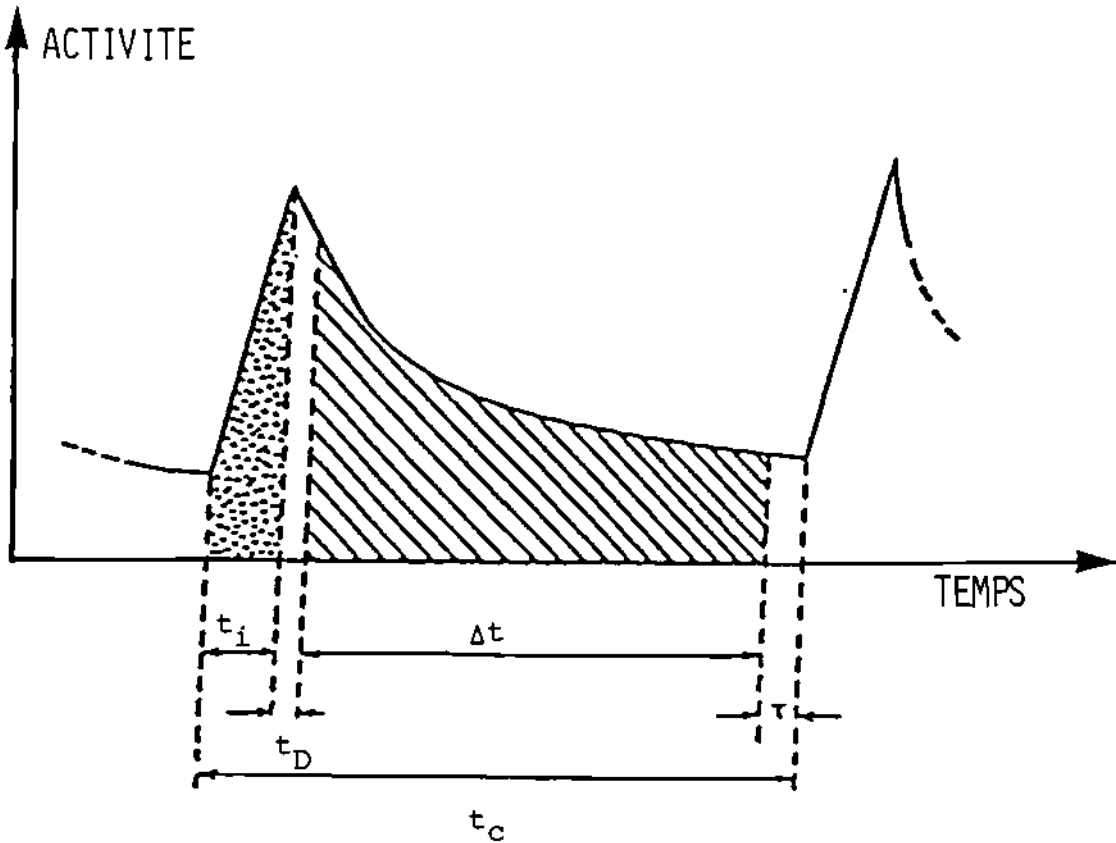


Fig. 2.3 : Répartition des divers intervalles de temps pour un cycle irradiation-transfert-comptage.

Pour le deuxième comptage, il vient :

$$\begin{aligned}
 P_2 &= P_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda \Delta t}) e^{-\lambda t_D} \\
 &+ P_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda \Delta t}) e^{-\lambda t_D} e^{-\lambda t_c} \\
 &= P_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda \Delta t}) e^{-\lambda t_D} (1 + e^{-\lambda t_c}) \quad (2.5)
 \end{aligned}$$

et pour le  $k^{\text{ième}}$  cycle

$$P_k = P_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda \Delta t}) e^{-\lambda t_D} \left( 1 + \sum_{j=1}^{k-1} e^{-\lambda j t_c} \right)$$

$$\text{or } 1 + \sum_{j=1}^{k-1} e^{-\lambda j t_c} = \sum_{j=1}^k e^{-\lambda(j-1)t_c} = \frac{1 - e^{-\lambda k t_c}}{1 - e^{-\lambda t_c}}$$

d'où

$$P_k = P_0 (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda \Delta t}) e^{-\lambda t_D} \frac{1 - e^{-\lambda k t_c}}{1 - e^{-\lambda t_c}} \quad (2.6)$$

avec,  $t_c = t_i + \Delta t + \tau + t_D$ , et où  $\tau$  est le délai séparant la fin du comptage de la prochaine irradiation.

En effectuant la somme des coups accumulés pendant  $k$  cycles, il vient :

$$P_t = \sum_{j=1}^k P_j$$

$$P_t = P_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda \Delta t}) e^{-\lambda t_D} \sum_{j=1}^k \frac{1 - e^{-\lambda j t_c}}{1 - e^{-\lambda t_c}} \quad (2.7)$$

Par réarrangement des différents termes :

$$P_t = P_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda \Delta t}) e^{-\lambda t_D} \frac{1}{1 - e^{-\lambda t_c}} \left( k - \sum_{j=1}^k e^{-\lambda j t_c} \right)$$

$$\text{or } k - \sum_{j=1}^k e^{-\lambda j t_c} = k - \sum_{j=1}^k e^{-\lambda(j-1)t_c} e^{-\lambda t_c}$$

$$= k - e^{-\lambda t_c} \frac{1 - e^{-\lambda k t_c}}{1 - e^{-\lambda t_c}}$$

$$= k + \frac{1 - e^{-\lambda k t_c}}{1 - e^{-\lambda t_c}}$$

Enfin,

$$P_t = P_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda \Delta t}) e^{-\lambda t_D} \cdot \left( k + \frac{1 - e^{-\lambda k t_c}}{1 - e^{-\lambda t_c}} \right) \cdot \frac{1}{1 - e^{-\lambda t_c}} \quad (2.8)$$

Rappelons que  $P_t$  ne dépend pas seulement des divers paramètres temps et du nombre de cycles évoqués ici ; il est fortement tributaire du flux d'ions incidents, de leur énergie et de la section efficace de la réaction nucléaire impliquée.

Le taux de comptage ramené à la fin de la première irradiation, après une séquence de  $k$  cycles donne :

$$a_0 = \frac{\frac{P_t}{k \Delta t} (1 - e^{-\lambda t_c}) e^{-\lambda t_D}}{(1 - e^{-\lambda t_i}) (1 - e^{-\lambda \Delta t}) \left( k + \frac{1 - e^{-\lambda k t_c}}{1 - e^{-\lambda t_c}} \right)} \quad (2.9)$$

Cette relation n'est valable que si le flux de particules reste constant pendant toute la durée de l'expérience. Lorsqu'il varie, il est encore possible d'effectuer un raisonnement analogue ; dans ce cas, il est nécessaire de mesurer les courants séquentiels reçus par la cible. En appliquant le processus d'accumulation des différents flux, on peut suivre l'incidence de la variation du courant sur le nombre de coups accumulés. Du point de vue pratique cependant, les flux de particules sont suffisamment stables pour que l'on évite ce long développement. Une optimisation des paramètres caractéristiques (durées, nombre de cycles d'irradiation), s'effectue par ordinateur<sup>(46,47)</sup> en tenant compte des divers radionucléides formés.





## CHAPITRE III

### **DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX**

Le dosage de traces d'éléments par activation nécessite quatre opérations :

- Préparation des étalons et des échantillons,
- Irradiation,
- Détection et mesure de la radioactivité induite,
- Traitement des résultats.

#### 3.1 Préparation des étalons et des échantillons

Le mode de préparation des cibles peut constituer une limitation de la méthode d'analyse, qui doit être compatible avec l'échantillon. En analyse par activation aux ions lourds, pour laquelle le parcours des ions incidents est souvent limité par l'énergie des particules accélérées, les échantillons sont en général des solides. L'homogénéité de la distribution de l'impureté à doser que l'on vérifie en procédant à plusieurs analyses, est essentielle<sup>(48)</sup>.

### 3.11 Conditionnement des cibles

Les cibles solides utilisées dans ce travail sont généralement constituées de feuilles métalliques de haute pureté (GOODFELLOW METALS Ltd, Cambridge, UK), d'étalons préparés au laboratoire par mélange de composés de stoechiométrie bien établie avec de la cellulose et d'échantillons métalliques ou solides pulvérulents. Les feuilles métalliques ou les pièces massives, sont découpées soit en carré de 1 cm de côté environ, soit en forme de disques de 13 mm de diamètre. Sous forme pulvérulente, les composés sont pressés en pastilles de même diamètre et d'épaisseur inférieure à 2 mm. Les feuilles métalliques d'élément pur sont utilisées essentiellement pour établir les caractéristiques de la réaction nucléaire et plus spécialement la fonction d'excitation.

### 3.12 Préparation des étalons au laboratoire

Un des avantages de l'analyse par activation consiste en la linéarité des résultats pour un domaine de concentration très étendu. Toutefois des artefacts, provenant de l'irradiation de la matrice, peuvent provoquer des erreurs systématiques qu'il est nécessaire de connaître. L'établissement d'une courbe d'étalonnage, même si elle n'est pas absolument nécessaire, est souvent utile pour maîtriser ces effets. Il existe plusieurs méthodes pour vérifier la linéarité d'une technique d'analyse. Lorsqu'il est possible de disposer d'une série d'étalons de l'élément recherché à des concentrations très différentes, on peut tester la méthode par leur analyse. Si ce n'est pas le cas, il faut recourir à la fabrication d'étalons de concentrations connues.

Ces étalons servent à la fois :

- à déterminer les conditions d'analyse (énergie, courant, durée d'irradiation),
- à tester la linéarité de l'analyse,
- à tester la reproductibilité de la méthode,
- à déterminer la sensibilité de la technique.

### Mode opératoire

On prépare une solution-mère d'un composé de l'élément à doser de concentration connue avec précision. Différents volumes de cette solution sont prélevés et mélangés à 1 g de cellulose (cellulose ECTOLA 5042, BAKER ANALYZED REAGENT, J.T. Baker Chemicals B.V.-Deventer, Holland) dont la taille des grains est inférieure à 40µm. Le volume de la solution est généralement suffisant, pour former une pâte mouillée homogène. Cette pâte est remuée fréquemment avec une baguette de verre. Elle est mise à sécher à l'étuve ( $\sim 40^{\circ}\text{C}$ ) pendant un à deux jours. Lorsque la pâte est bien sèche, on en fait des pastilles de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, pesant généralement 200 à 300 mg. Chaque masse de cellulose dopée permet la fabrication d'une série d'étalons dont la concentration est connue. Si l'élément à doser possède un radioisotope de période relativement longue, la solution-mère peut en outre contenir un traceur dont l'activité mesurée dans la pastille permet de déterminer sa teneur en l'élément trace à doser. Des étalons de béryllium ont ainsi été préparés en utilisant le  $^7\text{Be}$  ( $T = 53\text{j}$ ,  $E_{\gamma} = 477\text{ keV}$ ) comme traceur.

### Autres échantillons

D'autres étalons provenant principalement du NATIONAL Bureau of STANDARDS, à Washington servent à tester l'exactitude de la méthode. Ce sont des échantillons (alliages cuprobéryllium, aluminium-béryllium...) de concentration certifiée.

Des alliages métalliques de cuivre (GLUCYDUR AG., Suisse) ont été analysés.

Des échantillons de verre (NBS-SRM 610 et 612) dopés avec 61 éléments à des concentrations de 500 et 50 ppm respectivement se présentent sous forme de disques de 1 à 1,5 cm de diamètre ; ils sont nettoyés à l'acide nitrique 1:1 et à l'alcool avant irradiation.

Un semi-conducteur, AsGa, dopé en Be a été mis à disposition par l'Institut de Physique Théorique de l'EPFL.

Des échantillons pulvérulents de boues d'épuration et des cendres provenant de la Commission des Communautés Européennes, JOINT RESEARCH-ISPRA (VARESE) Italie, ont également été analysés.

Enfin, un échantillon de poussières recoltées sur un filtre de fibre de verre, fournis par l'Institut d'Hygiène Industrielle à Lausanne, a également été examiné.

### 3.2 Dispositifs d'irradiation

Les irradiations sont effectuées à l'aide de l'accélérateur linéaire Tandem Van de Graaff (HIGH VOLTAGE EC-EN 6 MV) de l'Institut de Physique des Moyennes Energies de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich au HÖnggerberg.

La figure 3.1 présente le plan des installations. Le faisceau d'oxygène-18 est obtenu par abrasion d'un cône d'oxyde de calcium enrichi en  $^{18}\text{O}$ , avec des ions  $\text{Cs}^+$ . A la sortie de la source, les ions, d'abord chargés négativement, subissent une première accélération. Au centre de l'accélérateur, où la tension peut atteindre 6 MV, les ions perdent leurs charges négatives au passage à travers une feuille mince de carbone.

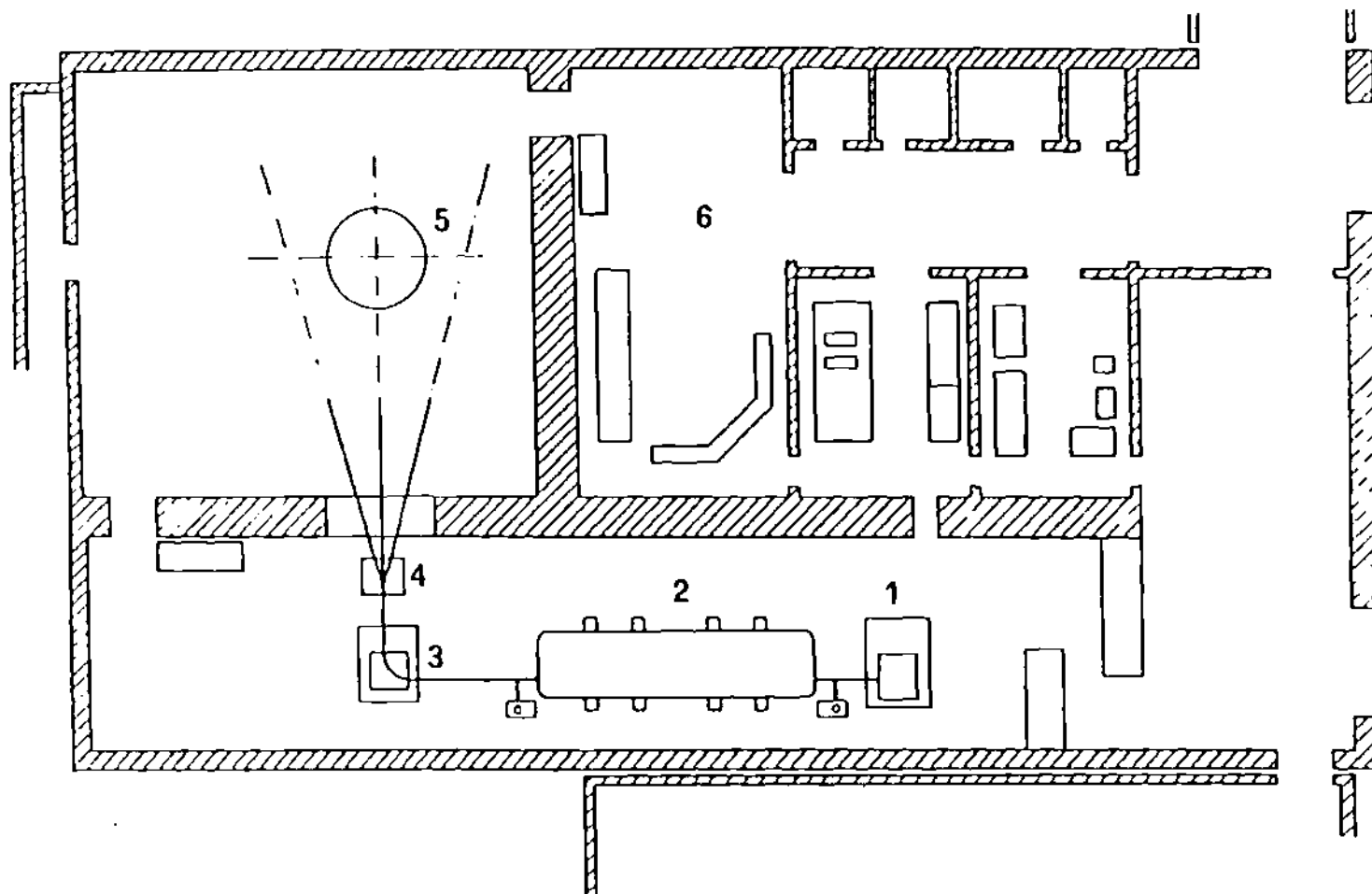


Fig. 3.1 : Schéma de l'installation d'irradiation

1. Source ; 2. Accélérateur Tandem Van de Graaff ; 3. Aimant d'analyse ;  
 4. Aimant d'aiguillage ; 5. Chambre d'irradiation ; 6. Salle de contrôle.

Devenus positifs, ils subissent une seconde accélération dans la machine. Un aimant d'analyse suivi d'un aimant d'aiguillage conduisent le faisceau vers la chambre d'irradiation ; avant celle-ci, un doublet de quadrupôles permet la focalisation du faisceau sur la cible.

Le poste d'irradiation employé comporte deux chambres placées approximativement au milieu de la ligne de faisceau. La figure 3.2 présente un schéma du dispositif.

La première chambre d'un volume de 30  $\ell$  (fig.3.3) permet de conduire des irradiations et comptage intermittents grâce à un porte-échantillon mobile. Elle est reliée à une pompe turbomoléculaire, au travers de la seconde chambre, qui permet d'obtenir un vide d'environ  $10^{-5}$  mm Hg en quelques minutes. Un disque d'alumine placé sur un support à mouvement pneumatique sert à la mise au point du faisceau ; la tache de fluorescence provoquée par son irradiation au travers des collimateurs est observée à l'aide d'un circuit fermé de télévision. Une pastille de cellulose est alors irradiée quelques minutes à courant faible ; sous l'action du bombardement ionique, celle-ci brunit, indiquant à la fois l'étendue de l'aire irradiée et la présence de points chauds éventuels. Si la tache brune n'est pas uniforme ou si elle ne couvre pas la totalité de la surface à irradier (7 mm de diamètre), les opérations de mise au point du faisceau sont reprises.

La mesure du courant, directement sur la cible, est entachée d'erreurs difficiles à estimer, dues à l'émission d'électrons lors du bombardement ionique d'une part, et à la différence de résistivité électrique des cibles d'autre part. La mesure s'effectue alors au moyen de la cage de Faraday située derrière le porte-échantillon ; en cuivre chromé, elle a une longueur de 125 mm et un diamètre intérieur de 18 mm ; elle porte un collimateur de 7 mm de diamètre à l'entrée et une pastille de carbone au fond. Le courant mesuré est quantifié sur un intégrateur (BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORP., BIC 1000 C).

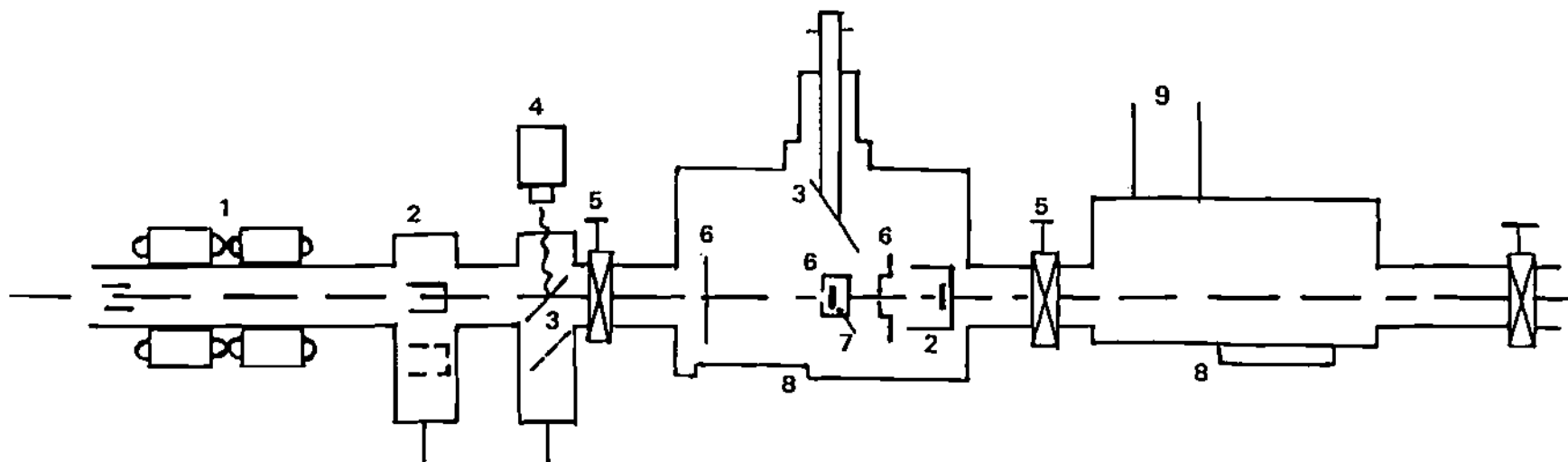


Fig. 3.2 : Ligne de faisceau et chambres d'irradiation

1. Quadrupôles ; 2. Cage de Faraday ; 3. Disques d'alumine ;  
 4. Camera TV ; 5. Vannes manuelles ; 6. Collimateurs ;  
 7. Cible ; 8. Chambres d'irradiation ; 9. Pompe turbomoléculaire.



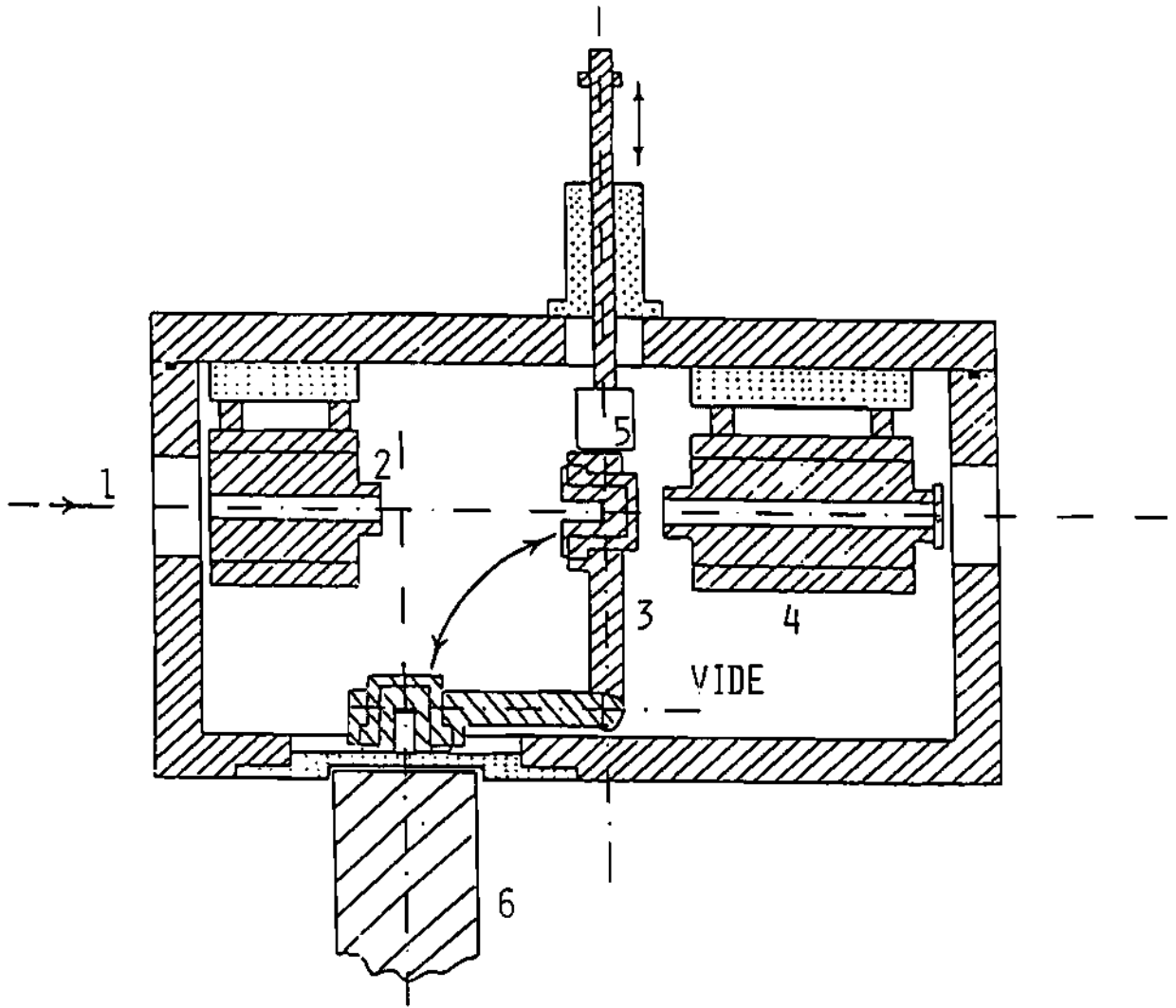


Fig. 3.3 : Chambre d'irradiation pour activation cyclique

- 1. Faisceau ; 2. Collimateur ;
- 3. Porte-échantillon mobile ; 4. Cage de Faraday ;
- 5. Disque d'alumine ; 6. Détecteur.

Les courants utilisés sont en général assez faibles (100 à 200 nA), et la durée d'irradiation assez courte (quelques dizaines de secondes) pour qu'il ne soit pas nécessaire de refroidir la cible ; le système mobile porte-échantillon est pourtant équipé d'un dispositif de refroidissement par circulation d'eau.

Les diverses parties mobiles de la chambre sont asservies électriquement de manière à permettre un déroulement automatique des cycles d'irradiation, de comptage et de mesure du courant. Le passage du faisceau dans la chambre est commandé par une vanne (beam stop) située en amont sur la ligne de faisceau. Les principaux paramètres, mentionnés au paragraphe 2.2 ( $t_i$ ,  $t_D$ ,  $\Delta t$ ,  $\tau$ ,  $t_c$  et  $k$ ), sont choisis en fonction du meilleur compromis entre la production du radionucléide désiré et celle des radionucléides interférents.

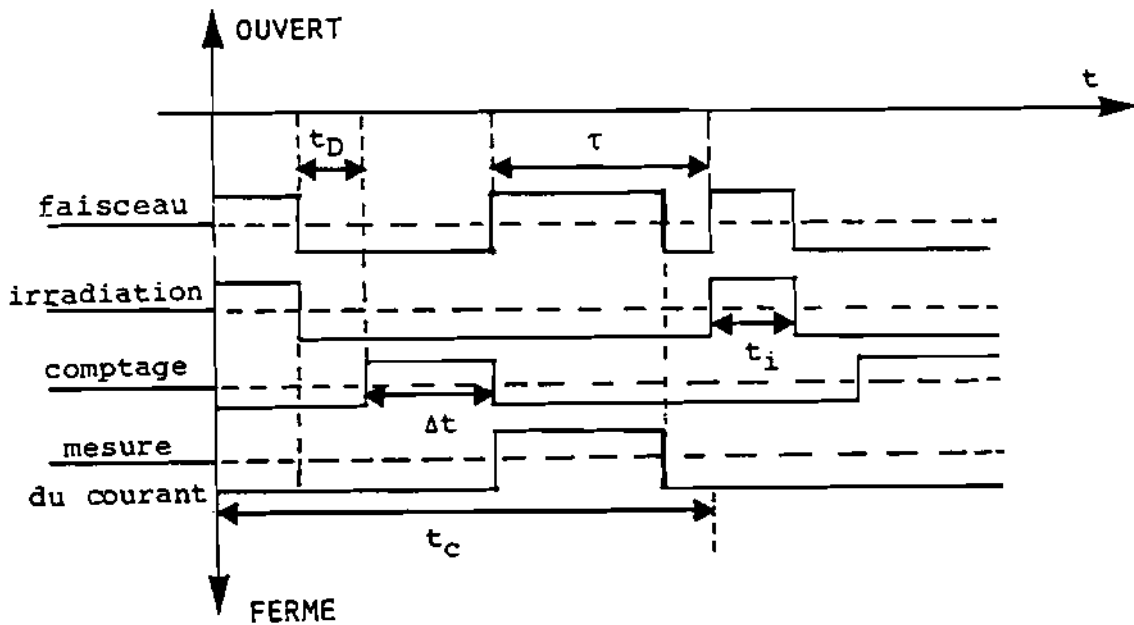


Fig. 3.4 : Activation cyclique

Diagramme du contrôle électrique des différentes phases de l'expérience

Le diagramme 3.4 représente les différentes phases du déroulement de l'expérience :

- irradiation : le porte-cible est en position d'irradiation ; la vanne s'ouvre pendant  $t_i$  ;
- comptage : la vanne refermée, le porte-échantillon est amené sur le détecteur ; après une durée  $t_D$ , la radioactivité est mesurée pendant  $\Delta t$  ;

- mesure du courant : le porte-échantillon reste en position de comptage ; la vanne s'ouvre et le faisceau pénètre dans la cage de Faraday ; le courant est mesuré pendant un temps déterminé ; la vanne se referme et le porte-échantillon passe à nouveau en position d'irradiation ; le cycle reprend lorsque  $t_c$  s'est écoulé.

L'analyseur multicanaux a été modifié pour être asservi à la commande électrique ; la transformation a été faite en bloquant et débloquent le train d'impulsions provenant du dispositif d'amplification du détecteur. Pendant toute la durée de comptage, l'analyseur est débloquent et le spectre apparaît à l'écran cathodique. Après le comptage, l'analyseur est verrouillé. La flexibilité du système permet de déconnecter l'analyseur et d'y avoir accès manuellement. Dans ce cas, l'analyseur peut être utilisé en mode conventionnel.

L'électronique de commande est conçue de sorte qu'il soit possible d'afficher le déroulement des différentes opérations. Le décompte du nombre de cycles effectués est également affiché.

L'expérience peut être arrêtée manuellement à tout instant. A la fin d'une série de cycles, le spectre  $\gamma$  total est enregistré sur une disquette souple pour être analysé par ordinateur. Les différentes mesures de courant sont cumulées sur l'intégrateur et relevées à la fin de la série de cycles.

La figure 3.5 représente le dispositif d'irradiation de la seconde chambre dont le volume est de 10 l. La mise au point du faisceau s'effectue exactement de la même manière que précédemment, mais nécessite une rupture du vide pour remplacer le porte-échantillon par le porte-disque d'alumine ou par la cage de Faraday.

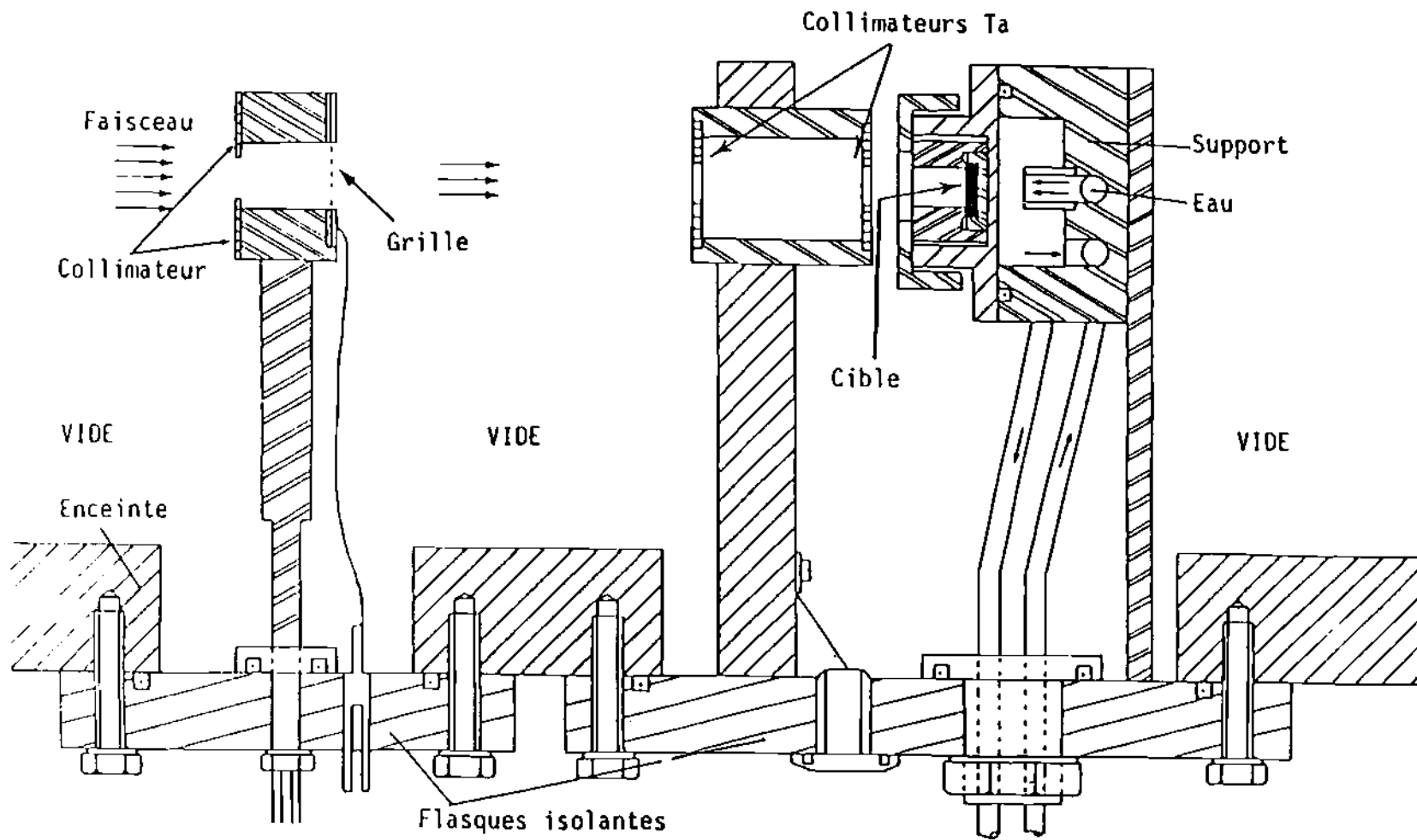


Fig. 3.5 : Schéma du support d'échantillon et de l'instrument de mesure du courant

Les deux chambres étant séparées par une vanne manuelle, et le volume de la seconde étant relativement faible, ces opérations ne ralentissent pas essentiellement la procédure.

Cette seconde chambre est prévue pour les irradiations de plus longue durée. La mesure du courant doit alors s'effectuer pendant l'irradiation. Il faut donc procéder à un étalonnage de l'intensité du courant sur la cible. Pour cela, le porte-échantillon est remplacé par une cage de Faraday. Deux intégrateurs (BIC 1000 C) mesurent simultanément les courants électriques reçus par la cage,  $I_{CF}$ , et par une grille de platine de 57% de transmission,  $I_G$ . Ainsi, la détermination du rapport  $I_{CF}/I_G$ , d'une part, et l'intégration du courant  $I_G$  pendant l'irradiation, d'autre part, permettent le calcul de la quantité d'ions déposés sur la cible.

Cette chambre est employée pour une première estimation des divers paramètres qui permettent l'optimisation de l'irradiation cyclique.

### 3.3 Ensemble de détection : Mesure de la radioactivité

Suivant que l'une ou l'autre des chambres d'irradiation est employée, la radioactivité de l'échantillon irradié est mesurée directement au travers d'une fenêtre mince de plexiglas fixée sous la chambre d'irradiation (fig. 3.6 : chambre à porte-cible mobile) ou seulement après sortie de l'échantillon de la chambre. Dans ce dernier cas, la cible est montée dans un support de source CEA (Commissariat à l'Energie Atomique de France) entre deux feuilles minces de polyéthylène.

Dans les deux cas, un semi-conducteur Ge(Li) relié à un analyseur multicanaux, permet de visualiser le spectre complet d'émission de photons  $\gamma$ .

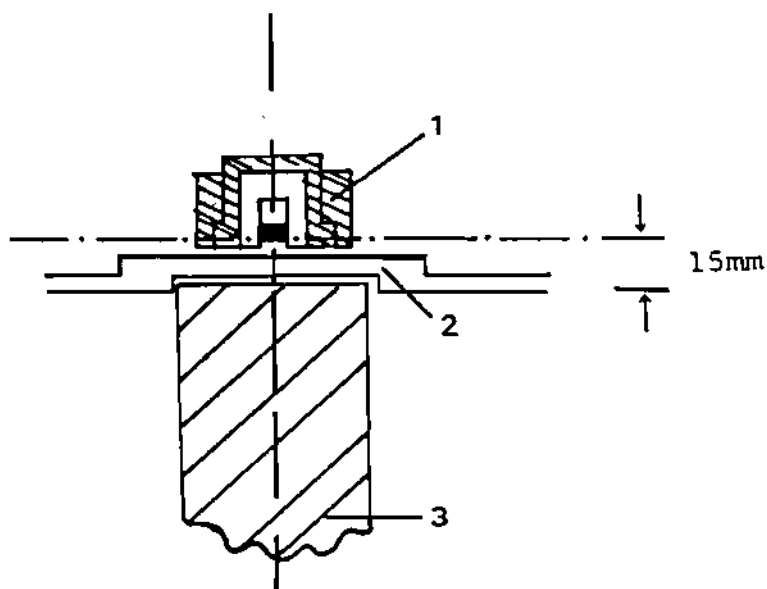


Fig. 3.6 : Activation cyclique  
géométrie de comptage

1. Porte-échantillon mobile
2. Fenêtre plexiglas
3. Détecteur.

Les principaux facteurs pouvant affecter l'allure des spectres obtenus sont le temps de résolution de l'électronique et la résolution en énergie du détecteur :

- un temps de résolution relativement long et une activité de la source importante conduisent à la perte d'une partie des impulsions ; ce phénomène de temps mort peut être compensé particulièrement par l'emploi d'un générateur d'impulsions non aléatoires.

- pour un détecteur Ge(Li), la résolution en énergie est fonction du taux de comptage et des paramètres d'amplification du signal ; elle est généralement exprimée par une relation empirique qui relie la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption total (FWHM)<sup>(49)</sup> à l'énergie.

$$\text{FWHM (keV)} = 2,36 \cdot (\text{F.E.}\delta)^{1/2}$$

E = énergie absorbée (keV)

$\delta$  = énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou (keV)

F = facteur de Fano

Le facteur de Fano exprime l'importance relative des processus aléatoires et de création de paires dans le semi-conducteur. La résolution varie avec la tension appliquée aux bornes du semi-conducteur et s'améliore lorsque la différence de potentiel appliquée augmente.

Le schéma électrique de la chaîne de détection est présenté à la figure 3.7. Le détecteur Ge(Li) coaxial (ORTEC 8001-1020V de 38 cm<sup>3</sup> de volume sensible) a une efficacité d'au moins 10% par rapport à un détecteur NaI (Tl) de 3" x 3" pour le photopic de 1,33 MeV du <sup>60</sup>Co, placé à une distance de 25 cm du détecteur. La largeur de ce pic à mi-hauteur est de 2,0 keV pour une tension de 4800 V. Les impulsions qu'il reçoit sont amplifiées et envoyées dans un analyseur multicanaux (CANBERRA 80). Parallèlement, un générateur d'impulsions (ORTEC 419), connecté à l'entrée du préamplificateur, fournit une suite d'impulsions non aléatoires de 50 Hz et de hauteur constante.

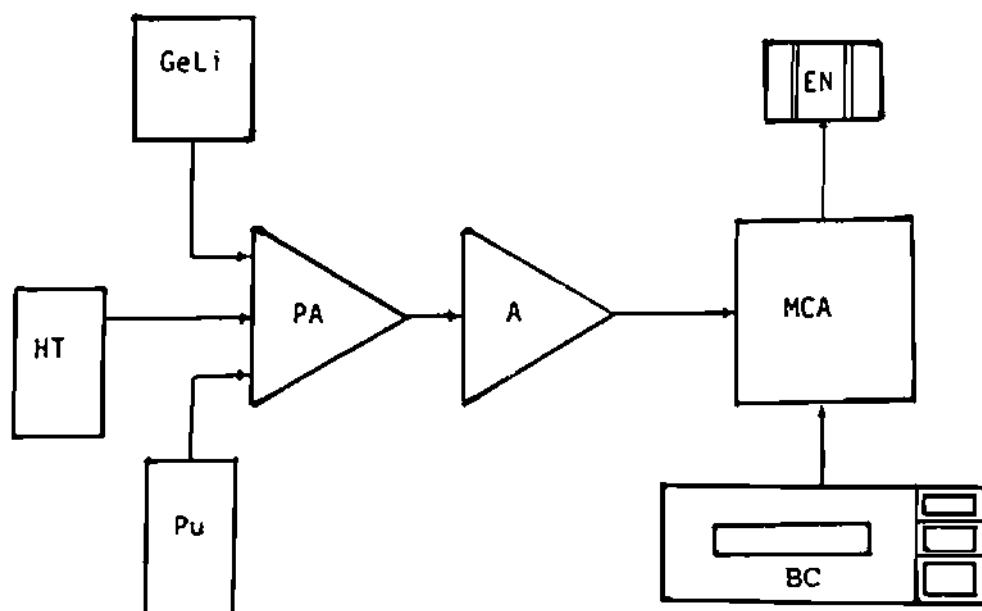


Fig. 3.7 : Schéma électronique de la chaîne Ge(Li)

HT : haute tension ; PA : préamplificateur ;

A : amplificateur ; EN : enregistreur ;

Pu : générateur d'impulsions ;

MCA : analyseur multicanaux ; BC : boîte de commande.

Les spectres collectés sont transférés sur disquettes souples au moyen d'un enregistreur SCIENTIFIC MICRO SYSTEM D222, relié à l'analyseur.

### 3.4 Traitement des données

L'analyse des spectres  $\gamma$  permet d'obtenir le nombre de coups cumulés dans le pic étudié, débarrassé du bruit de fond. Le taux de comptage ramené à fin d'irradiation, est calculé à partir de l'équation (2.9).



En tenant compte des différents paramètres géométrique, nucléaire, et des conditions d'irradiation, on accède à l'activité spécifique, notée  $A_S$ . Elle est calculée pour chaque énergie du faisceau incident. La courbe d'activation est établie, en reportant l'activité spécifique en fonction de l'énergie. Enfin, en faisant intervenir le pouvoir d'arrêt, on détermine la fonction d'excitation de la réaction,  $\sigma = f(E)$ .

### Analyse des spectres

L'analyse des spectres est effectuée au moyen du programme SPECTRAN 3 disponible sur un ordinateur PDP 11/23. Ce programme détermine l'énergie des pics et calcule leur surface. Le comptage de sources étalons de  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{133}\text{Ba}$  et  $^{22}\text{Na}$  conduit à la calibration en énergie et à la détermination de l'efficacité de la chaîne de mesure pour des géométries de comptage bien définies.

### Courbe d'activation

Pour déterminer la courbe d'activation des réactions étudiées, l'activité spécifique,  $A_S$ , exprimée en  $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{ion}^{-1}$  est reportée en fonction de l'énergie incidente ; elle est calculée à partir de la relation

$$A_S = \frac{a_0 \cdot z}{I \cdot t_i \cdot 6,242 \cdot 10^{12}} \cdot \frac{10^3}{R \cdot s \cdot \epsilon \cdot u \cdot S \cdot \xi} \quad (3.1)$$

où  $a_0$  est le taux de comptage à fin d'irradiation ( $\text{s}^{-1}$ ) déterminé par la relation (2.9)

$I \cdot t_i$ , le courant intégré sur la cible ( $\mu\text{C}$ )

$t_i$ , la durée d'irradiation (s)

$\frac{6,242 \cdot 10^{12}}{z}$ , le facteur reliant le courant électrique au flux d'ions

$z$ , charge du ion incident

$R$ , le parcours dans la cible ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

$s$ , la surface irradiée ( $\text{cm}^2$ )

$\epsilon$ , l'efficacité du détecteur correspondant à l'énergie du photopic d'intérêt et à la géométrie de comptage définie

$u$ , le facteur schéma

$S$ , le facteur de saturation

et  $\xi$ , l'abondance isotopique du noyau-cible.

### Fonction d'excitation

Des relations (1.11), (1.12) et (1.16), on tire :

$$Y = \frac{a_0 \cdot \lambda \cdot t_i \cdot z}{(I \cdot t_i) \cdot S \cdot 6,242 \cdot 10^{12}} \quad (3.2)$$

qui permet de calculer le taux de production du radionucléide d'intérêt dans une cible épaisse pour une énergie donnée.

D'autre part, par dérivation de la relation (1.16) à l'énergie  $E$ , il vient :

$$\left(\frac{dY}{dE}\right)_E = n \cdot \sigma(E) \left(\frac{dx}{dE}\right)_E$$

d'où

$$\sigma(E) = \frac{1}{n} \left(\frac{dY}{dE}\right)_E \left(\frac{dE}{dx}\right)_E \quad (3.3)$$

Les valeurs de  $\left(\frac{dY}{dE}\right)_E$  sont obtenues par dérivation de la courbe expérimentale  $Y = f(E)$ , lissée à l'aide d'un programme d'ordinateur<sup>(50)</sup>. Les pouvoirs d'arrêt  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_E$  sont tirés de la table de NORTHCLIFFE et al<sup>(14)</sup>.

### Calcul de la concentration

La concentration de l'élément à doser est calculée par la relation (1.24) :

$$c_s = \frac{a_e}{a_s} \cdot \frac{I_s}{I_e} \cdot \frac{S_s}{S_e} \cdot \frac{R_s}{R_e}$$

Elle peut également être déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie par irradiation d'échantillons de concentration connue préparés au laboratoire. La connaissance du parcours des ions dans le matériau irradié<sup>(14)</sup> permet d'accéder à la concentration recherchée.

### Limites de sensibilité

La sensibilité du dosage d'un élément-trace par radio-activation est limitée par plusieurs paramètres expérimentaux que l'on peut distinguer selon qu'ils sont liés à l'irradiation ou au comptage de la cible.

Les premiers ont été largement discutés dans les paragraphes précédents. Rappelons toutefois que, l'énergie incidente choisie, seule l'augmentation du flux de particules et de la durée de l'irradiation peut améliorer la sensibilité de l'analyse. De plus, l'activité mesurée n'augmente pas beaucoup si l'on irradie le noyau-cible plus de deux périodes. C'est donc essentiellement le flux de particules que l'analyste s'attachera à maximiser.

Pour la mesure de la radioactivité de la cible, on choisit les conditions géométriques reproductibles les plus favorables, qui garantissent notamment un temps mort minimum de la chaîne de mesure. Reste alors à optimiser le rapport signal/bruit de fond par le choix judicieux de la durée de comptage.

La limite du dosage est alors définie comme la masse minimum de l'élément étudié dont l'activité est observable. Plusieurs études<sup>(51-53)</sup>, ont été consacrées à la définition du minimum d'activité détectable par l'évaluation du rapport signal/bruit de fond.

La théorie de CURRIE<sup>(53)</sup> est généralement appliquée en analyse par activation. Elle définit trois limites de sensibilité :

- le niveau critique  $L_C$ , qui correspond à un nombre d'impulsions tel qu'il entraîne la décision "non-détecté" ;
- la limite de détection  $L_D$ , qui permet une analyse qualitative uniquement ;
- la limite de détermination  $L_Q$ , qui correspond à la concentration minimale analysable quantitativement.

Ces grandeurs sont données par les relations statistiques :

$$L_C = 1,64\sqrt{B} \quad (3.4)$$

$$L_D = 2,71 + 3,29\sqrt{B} \quad (3.5)$$

$$L_Q = 50 \left[ 1 + \left( 1 + \frac{B}{25} \right)^{1/2} \right] \quad (3.6)$$

où B est le nombre d'impulsions du bruit de fond. Elles sont exprimées en nombre de coups pour une durée de mesure déterminée.

Pour être utilisables dans la pratique, elles sont comparées à la surface du pic correspondant à l'élément pur irradié et sont alors exprimées en quantités pondérales en tenant compte du parcours de l'ion.

Or, dans la réalité, l'élément-trace à doser est toujours contenu dans une matrice. Cette dernière peut s'activer et introduire un fond Compton sous la raie d'intérêt, qui affecte le rapport signal/bruit de fond.

Dans ce travail, les limites de sensibilité sont toujours exprimées en ng pour les conditions expérimentales définies et sont calculées en ignorant les interférences nucléaires. Par contre, les résultats d'analyse sont exprimés en partie par million (ppm masse).

## CHAPITRE IV

### REACTIONS NUCLEAIRES D'ANALYSES

L'objet de ce chapitre est d'étudier la possibilité d'utiliser les réactions nucléaires de l'oxygène-18 sur les éléments carbone, bore, béryllium et lithium conduisant à la production de radionucléides de période courte. Selon les radioisotopes obtenus, la réaction la plus favorable est choisie. Les interférences nucléaires potentielles sont examinées systématiquement et l'applicabilité de la méthode à des échantillons divers est discutée.

#### 4.1 Le carbone

La réaction nucléaire sur le carbone est étudiée en irradiant une pastille de haute pureté (99,5%, Graphitwerk AG, Zurich) avec un faisceau d'oxygène-18 d'énergie comprise entre 15 et 40 MeV.

La figure 4.1 présente le spectre  $\gamma$  obtenu par la méthode d'activation cyclique à 40 MeV  $^{18}\text{O}^{6+}$ . Les raies observées correspondent aux radionucléides prévus par la recherche systématique décrite au chapitre II. De surcroît, l'oxygène-19 est également produit en faible quantité, probablement par la réaction  $^{12}\text{C}(^{18}\text{O}, ^{11}\text{C})^{19}\text{O}$ .

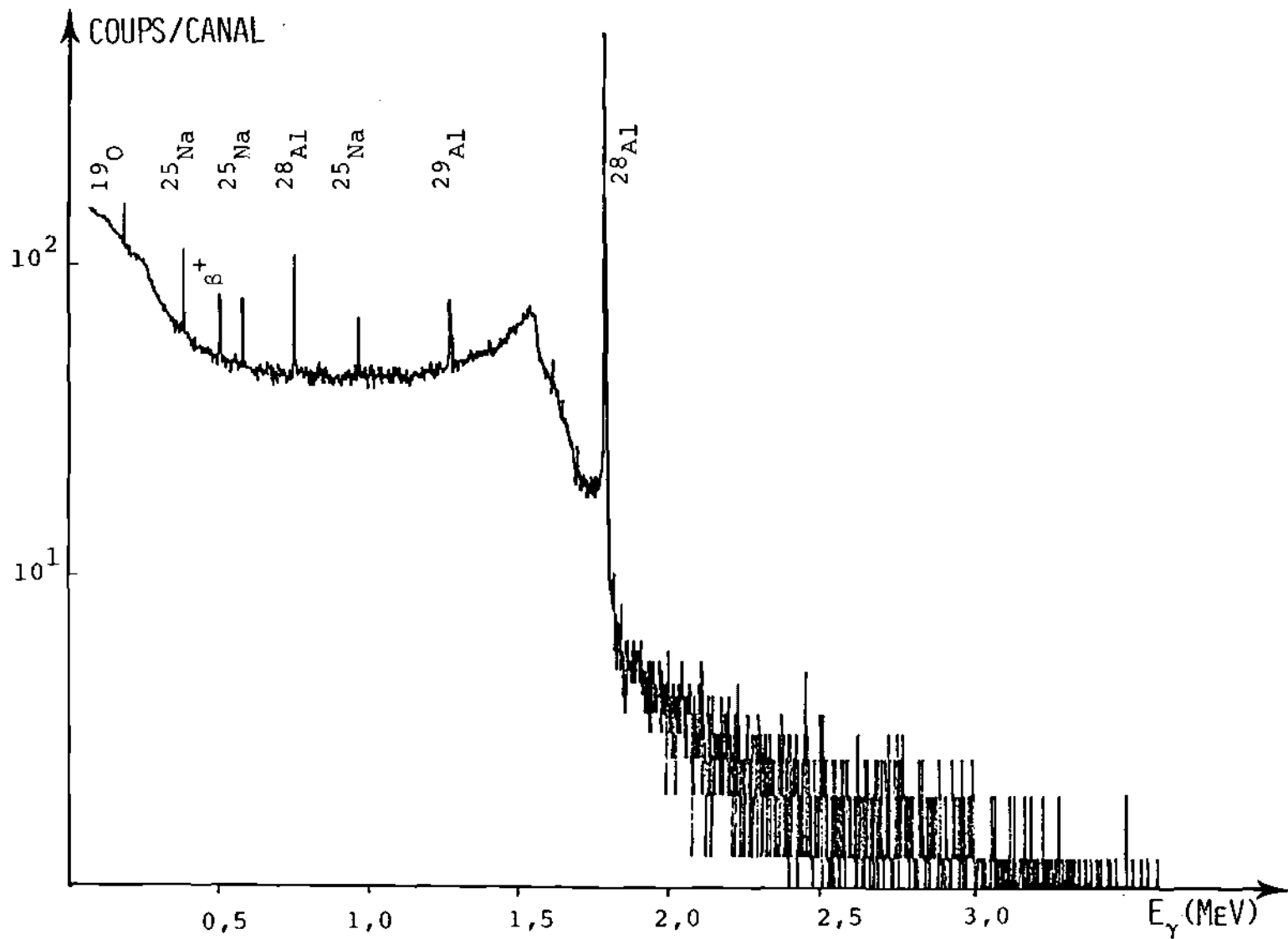


Fig. 4.1 : Spectre  $\gamma$  du carbone à 40 MeV

(durée d'irradiation : 10s ; durée de comptage : 30s ; nombre de cycle : 10)

Il apparaît que la production de  $^{25}\text{Na}$  et  $^{29}\text{Al}$  est trop faible pour aboutir à la détection sensible de traces de carbone. Par contre, la raie de  $^{28}\text{Al}$  à 1779 keV semble suffisamment importante pour conduire à un dosage éventuel du carbone.

Le calcul des activités spécifiques obtenues par la relation (3.1) et reportées au tableau IV.1, confirme ces observations.

Tableau IV.1 : Activités spécifiques à 40 MeV en  $^{18}\text{O}^{6+}$

Radionucléides	Transitions $\gamma$ observées (keV)	Facteur schéma (%)	Activité spécifique (Bq·g <sup>-1</sup> ·ion <sup>-1</sup> )
$^{19}\text{O}$	197	97,0	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
$^{25}\text{Na}$	390	12,8	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
	585	13,0	
	975	12,8	
$^{28}\text{Al}$	757	Pic Paire	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	1779	100	
$^{29}\text{Al}$	1273	90,7	$(2,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$
	2426	5,7	

Les réactions nucléaires conduisant à la production de  $^{25}\text{Na}$ ,  $^{28}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Al}$  ont été étudiées dans un domaine d'énergie compris entre 20 et 40 MeV. L'irradiation du graphite avec les ions  $^{18}\text{O}^{3+}$  de 12 MeV ne produit aucun de ces trois radionucléides. La figure 4.2 montre que l'activité spécifique correspondant à  $^{28}\text{Al}$  reste supérieure à celles des deux autres radionucléides quelle que soit l'énergie incidente.



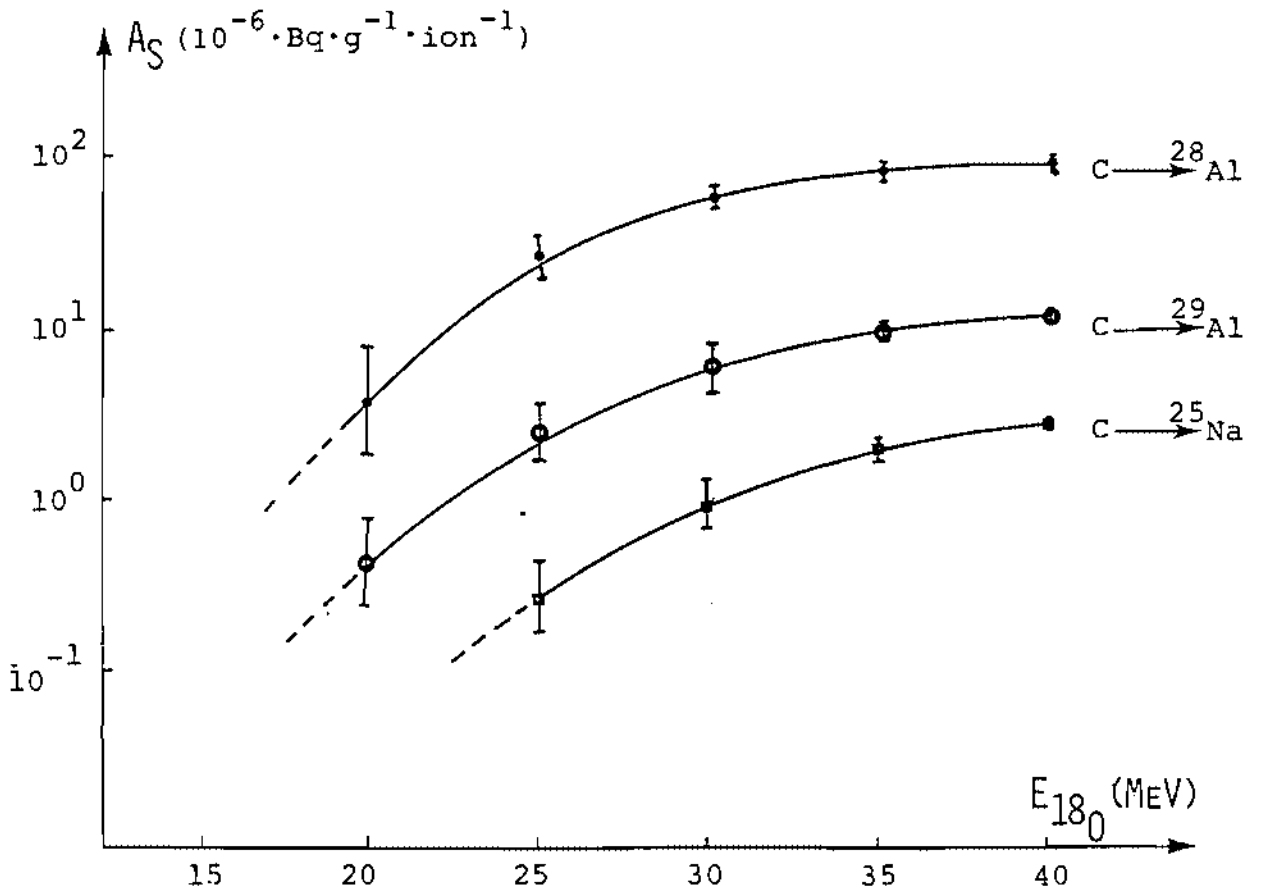


Fig. 4.2 . Dosage du carbone : courbes d'activation

Les courbes d'activation du  $^{25}\text{Na}$  et  $^{29}\text{Al}$  sont continûment croissantes dans le domaine d'énergie étudiée alors que celle de  $^{28}\text{Al}$  semble atteindre un palier à 35 MeV déjà. En outre, la courte période ( $T = 2,31$  mn) de ce dernier radionucléide permet d'envisager son utilisation pour un dosage rapide du carbone.

La liste des interférences nucléaires potentielles de la réaction d'intérêt,  $^{12}\text{C}(^{18}\text{O},d)^{28}\text{Al}$ , est établie par le programme d'ordinateur<sup>(3)</sup>. Ces éléments ont été systématiquement irradiés avec des ions  $^{18}\text{O}^{5+}$  de 35 MeV soit à l'état pur, soit sous forme de composés de stoechiométrie bien définie. Le degré d'interférence est :

$$\Gamma = \frac{A_{S_i}}{A_{S_C}} \quad (4.1)$$

où  $A_{S_i}$  est l'activité spécifique en  $^{28}\text{Al}$  due à l'élément  $i$  pur considéré et  $A_{S_C}$  celle relative au carbone. Des résultats obtenus, résumés dans le tableau IV.2, il ressort que tous les éléments étudiés donnent des interférences réelles. Le cas de l'azote et de l'oxygène est particulièrement gênant par l'importance de leur interférence d'une part, et par leur abondance naturelle d'autre part.

Cette étude expérimentale a été réalisée avec des ions  $^{18}\text{O}^{5+}$  de 35 MeV, les caractéristiques de l'accélérateur à cette énergie permettant d'obtenir un courant nettement plus élevé qu'avec des ions  $^{18}\text{O}^{6+}$  de 40 MeV. Bien qu'à cette dernière énergie, le dosage du carbone est plus sensible, le nombre et l'importance des interférences sont probablement plus élevés.

Tableau IV.2 : Importance relative des interférences à 35 MeV

Elément	Réaction	Caractéristiques nucléaires (MeV)			Γ %
		Q	E <sub>s</sub>	E <sub>c</sub>	
B	$^{11}\text{B}(^{18}\text{O}, \text{n})^{28}\text{Al}$	16,7	0	20,9	1,5
N	$^{14}\text{N}(^{18}\text{O}, \alpha)^{28}\text{Al}$	16,5	0	24,5	7,6
O	$^{16}\text{O}(^{18}\text{O}, ^6\text{Li})^{28}\text{Al}$	-2,8	5,9	25,4	5,4
F	$^{19}\text{F}(^{18}\text{O}, ^9\text{Be})^{28}\text{Al}$	3,2	0	25,5	0,3
Na	$^{23}\text{Na}(^{18}\text{O}, ^{13}\text{C})^{28}\text{Al}$	3,4	0	27,6	0,3
Mg	$^{24}\text{Mg}(^{18}\text{O}, ^{14}\text{N})^{28}\text{Al}$	-0,7	1,3	29,3	0,9
Al	$^{27}\text{Al}(^{18}\text{O}, ^{17}\text{O})^{28}\text{Al}$	-0,3	0,5	29,6	5,7

En diminuant l'énergie incidente, les interférences s'affaiblissent généralement, mais la sensibilité du dosage s'en trouve amoindrie comme le montre le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Dosage du carbone : limites de sensibilité

Energie (MeV)	Limite de détection (nq)	Limite de détermination (ng)
40	20	250
35	190	2450
30	270	3500

Ces limites sont calculées selon les critères de Currie<sup>(53)</sup> pour un courant de 100 nA sur cible, une irradiation cyclique de 100 s (10 cycles de 10 s) et une durée totale de comptage de 300 s.

En résumé, une énergie incidente suffisamment élevée pour obtenir une bonne sensibilité de dosage du carbone, conduit à de nombreuses et bien souvent importantes interférences nucléaires. Au contraire, en essayant de les éviter par l'emploi d'une énergie relativement faible, la sensibilité du dosage laisse à désirer.

En conclusion, l'activation cyclique du carbone dans un faisceau d'oxygène-18 est inadaptée au dosage de traces de cet élément.

#### 4.2 Le bore

L'étude de la réaction de l'oxygène-18 sur le bore est réalisée par irradiation de l'élément pur sous forme pulvérulente amorphe (97%, Fluka n° 15580). La cible est façonnée en forme de pastille d'environ 13 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. Les irradiations sont effectuées dans les mêmes conditions que précédemment, avec un courant sur cible de 100 à 150 nA. La figure 4.3 présente un spectre  $\gamma$  typique obtenu avec les ions  $^{18}\text{O}^{6+}$  à 40 MeV.

A l'exception du  $^{28}\text{Mg}$ , tous les radionucléides prévus par la recherche systématique décrite au chapitre II (tableau II.2) apparaissent. A nouveau l'oxygène-19 est probablement formé par la réaction  $^{11}\text{B}(^{18}\text{O}, ^{10}\text{B})^{19}\text{O}$ , mais son activité reste très faible et ne permet pas le dosage de traces de bore. Les autres radionucléides détectés peuvent se classer en trois catégories selon leur période :

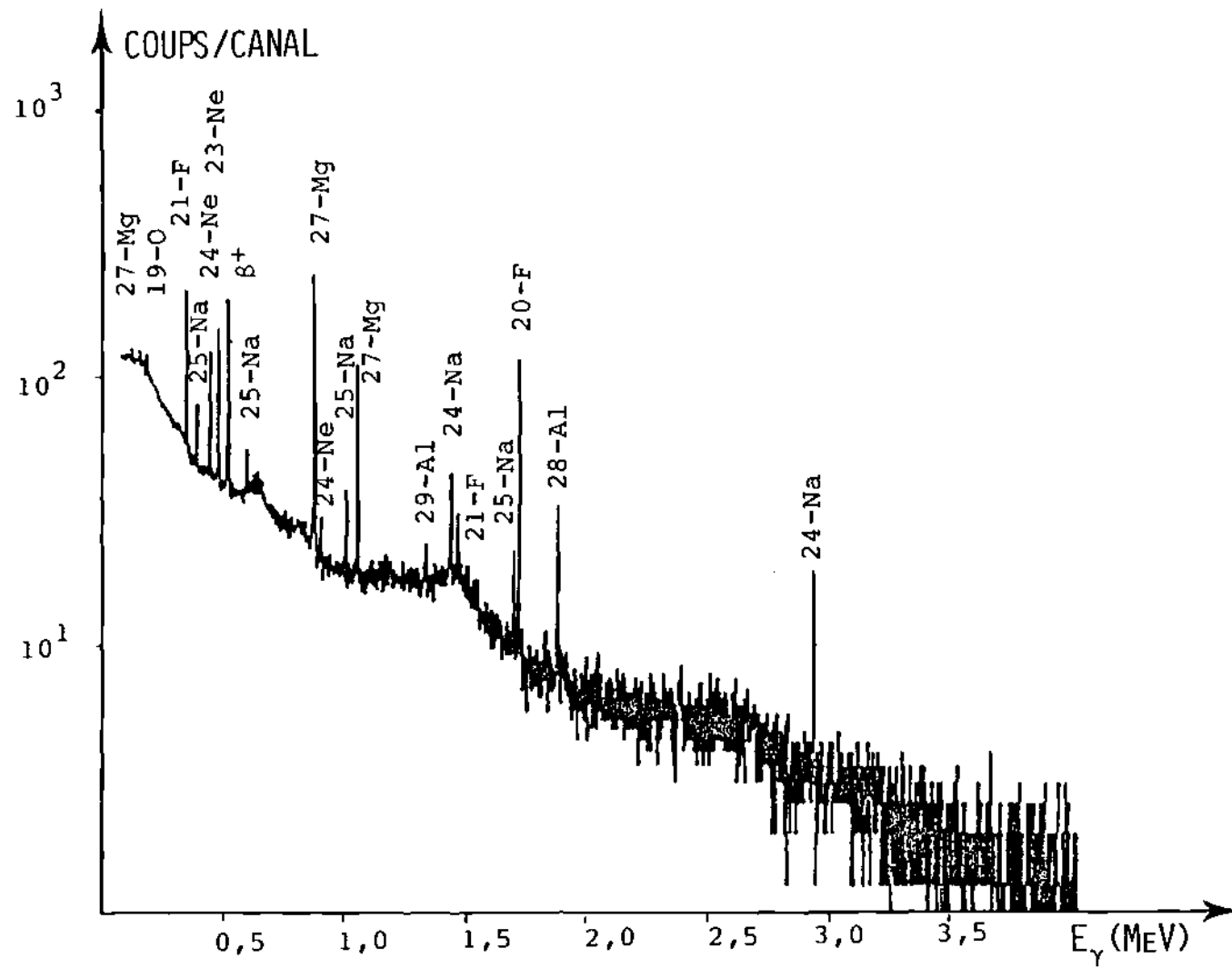


Fig. 4.3 : Spectre  $\gamma$  du bore à 40 MeV

(durée d'irradiation : 10s ; durée de comptage : 30s ; nombre de cycle : 10)

- période longue

$^{24}\text{Na}$ , de période 15,03 h ; la technique d'activation choisie dans ce travail ne conduit pas à un dosage de bore suffisamment sensible<sup>(29)</sup>.

- période moyenne

$^{27}\text{Mg}$ , de période 9,46 mn ; la réaction  $^{11}\text{B}(^{18}\text{O},d)^{27}\text{Mg}$  a été étudiée récemment<sup>(29)</sup> ; son application au dosage de traces de bore est limitée par l'interférence nucléaire due à l'azote.

$^{29}\text{Al}$ , de période 6,6 mn ; amène les mêmes remarques que pour le  $^{24}\text{Na}$ .

- période courte

Les nucléides dont les périodes sont inférieures à 3 mn,  $^{20}\text{F}$ ,  $^{21}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Ne}$ ,  $^{24}\text{Ne}$ ,  $^{25}\text{Na}$  et  $^{28}\text{Al}$ , conviennent à la mise au point d'un dosage rapide du bore par activation cyclique. Le dosage par production de  $^{28}\text{Al}$  se heurte cependant aux mêmes difficultés que celles exposées au paragraphe précédent.

A nouveau, le tableau IV.4 donne les activités spécifiques obtenues à 40 MeV pour les divers radionucléides d'intérêt.

La réaction  $^{11}\text{B}(^{18}\text{O},2\alpha)^{21}\text{F}$  conduit à une activité spécifique supérieure aux autres d'un ordre de grandeur. Sa période extrêmement courte est particulièrement adaptée à la technique d'activation cyclique.

Tableau IV.4. Dosage du bore : activités spécifiques  
avec des ions  $^{18}\text{O}^{6+}$  de 40 MeV

Radionucléides	Transitions $\gamma$ observées (keV)	Facteur schéma (%)	Activité spécifique (Bq·g <sup>-1</sup> ·ion <sup>-1</sup> )
$^{20}\text{F}$	1633,1	100,0	$(8,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$
$^{21}\text{F}$	350,5	70,0	$(9,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
	1395,1	7,0	
$^{23}\text{Ne}$	439,0	33,0	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
$^{24}\text{Ne}$	472,0	100,0	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
	874,0	0,9	
$^{25}\text{Na}$	390,7	12,8	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
	585,9	13,2	
	975,2	12,8	
	1611,9	8,8	

La figure 4.4 représente les courbes d'activation expérimentales, établies entre 15 et 40 MeV, pour les diverses réactions étudiées. Les réactions conduisant à la production de  $^{20}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Ne}$ ,  $^{24}\text{Ne}$  et  $^{25}\text{Na}$  atteignent un palier aux environs de 35 MeV, indiquant une baisse notable de leur section efficace à partir de cette énergie. Au contraire, la courbe correspondant à la formation de  $^{21}\text{F}$  montre un accroissement continu dans tout le domaine d'énergie examiné.

Les limites de détection établies selon la relation (3.5) pour les conditions du paragraphe précédent, sont présentées dans le tableau IV.5.

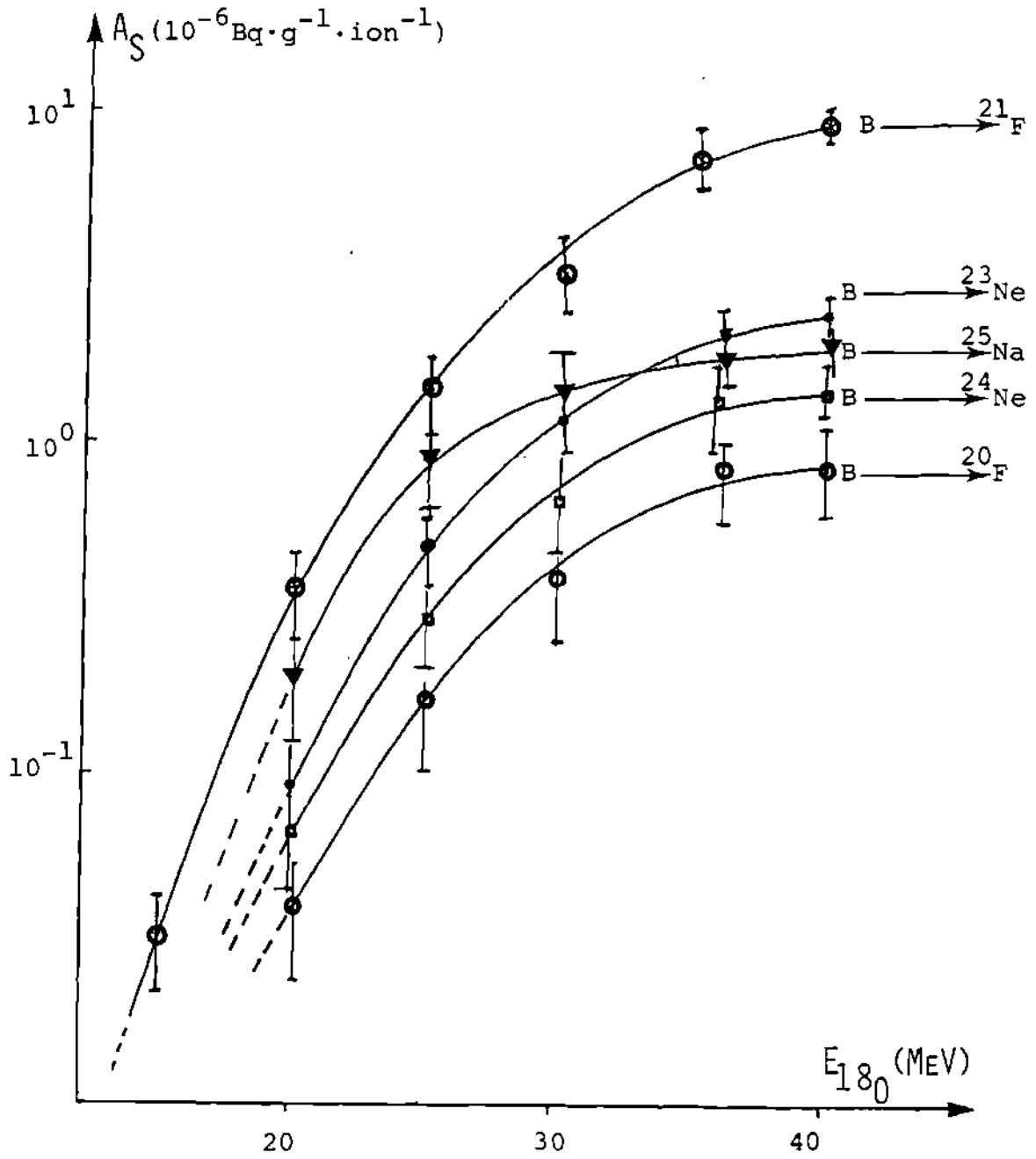


Fig. 4.4. Dosage du bore : courbes d'activation



Tableau IV.5. Dosage du bore : limites de sensibilité

Radionucléides	Limites de détection ( $\mu\text{g}$ )			
	25 (MeV)	30 (MeV)	35 (MeV)	40 (MeV)
$^{20}\text{F}$	8,5	5,2	4,5	2,6
$^{21}\text{F}$	34	19	15	8
$^{23}\text{Ne}$	50	29	24	15
$^{24}\text{Ne}$	32	20	16	10
$^{25}\text{Na}$	62	59	56	41

D'une manière générale, ces valeurs exprimées en  $\mu\text{g}$  sont nettement trop élevées pour être applicables à l'analyse de traces. Contrairement à ce que laissait prévoir les courbes d'activation, l'emploi du  $^{21}\text{F}$  pour doser le bore ne conduit pas à la meilleure sensibilité. Ce fait est expliqué par le bruit de fond relativement élevé dans la région considérée du spectre d'une part, et d'autre part par la courte période (4,35 s) de ce radionucléide.

De plus, à l'examen des interférences nucléaires, il apparaît que de nombreux éléments diminuent encore la sélectivité des réactions envisagées. Ainsi, à partir de 25 MeV déjà, l'irradiation du lithium, de l'azote, du fluor ou du sodium conduit à la production de  $^{20}\text{F}$  ; dans le cas du  $^{21}\text{F}$ , le lithium constitue la seule interférence nucléaire, mais elle est d'importance.

En conclusion, cette étude démontre l'impossibilité d'appliquer la méthode au dosage de traces de bore. Bien que rapide et non destructive, cette technique est largement dépassée par l'utilisation des particules chargées. Ainsi l'activation par les protons<sup>(54)</sup> et les deutons<sup>(55,56)</sup> offre une sensibilité et une sélectivité difficiles à surpasser.

#### 4.3 Le béryllium

L'étude des réactions nucléaires  ${}^9\text{Be} + {}^{18}\text{O}$  a été entreprise par irradiation de feuilles de béryllium de haute pureté, de 250 $\mu\text{m}$  d'épaisseur (BE000240, GOODFELLOW, England).

Le spectre  $\gamma$  obtenu dans les conditions habituelles (10 cycles d'irradiation de 10 s chacune, durée totale de comptage de 300 s) est présenté à la figure 4.5. Bien que très probable, la production de  ${}^{26}\text{Na}$  ( $T = 1,0$  s) n'est pas observée quelle que soit l'énergie incidente du faisceau. Le  ${}^{24}\text{Na}$  n'est produit que pour des irradiations de plus longue durée telles qu'effectuées dans la chambre d'irradiation prévue à cet effet (chap. III, fig. 3.5). Enfin, aucun des radioisotopes de fluor ( ${}^{20}\text{F}$ ,  $T = 11,4$  s ;  ${}^{21}\text{F}$ ,  $T = 4,35$  s ;  ${}^{22}\text{F}$ ,  $T = 4,0$  s) attendus, n'est apparu dans les conditions expérimentales décrites.

L'irradiation de béryllium avec des ions  ${}^{18}\text{O}^{6+}$  à 40 MeV produit des radionucléides dont les caractéristiques nucléaires sont reportées au tableau IV.6 ; leur activité spécifique  $\gamma$  figure également.

Les réactions  ${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O},d){}^{25}\text{Na}$  et  ${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O},2\alpha){}^{19}\text{O}$  semblent particulièrement intéressantes du point de vue analytique. Les bilans énergétiques, 6,8 MeV et 2,3 MeV respectivement, sont favorables et les activités spécifiques relativement élevées. De plus, les périodes des radionucléides formés sont

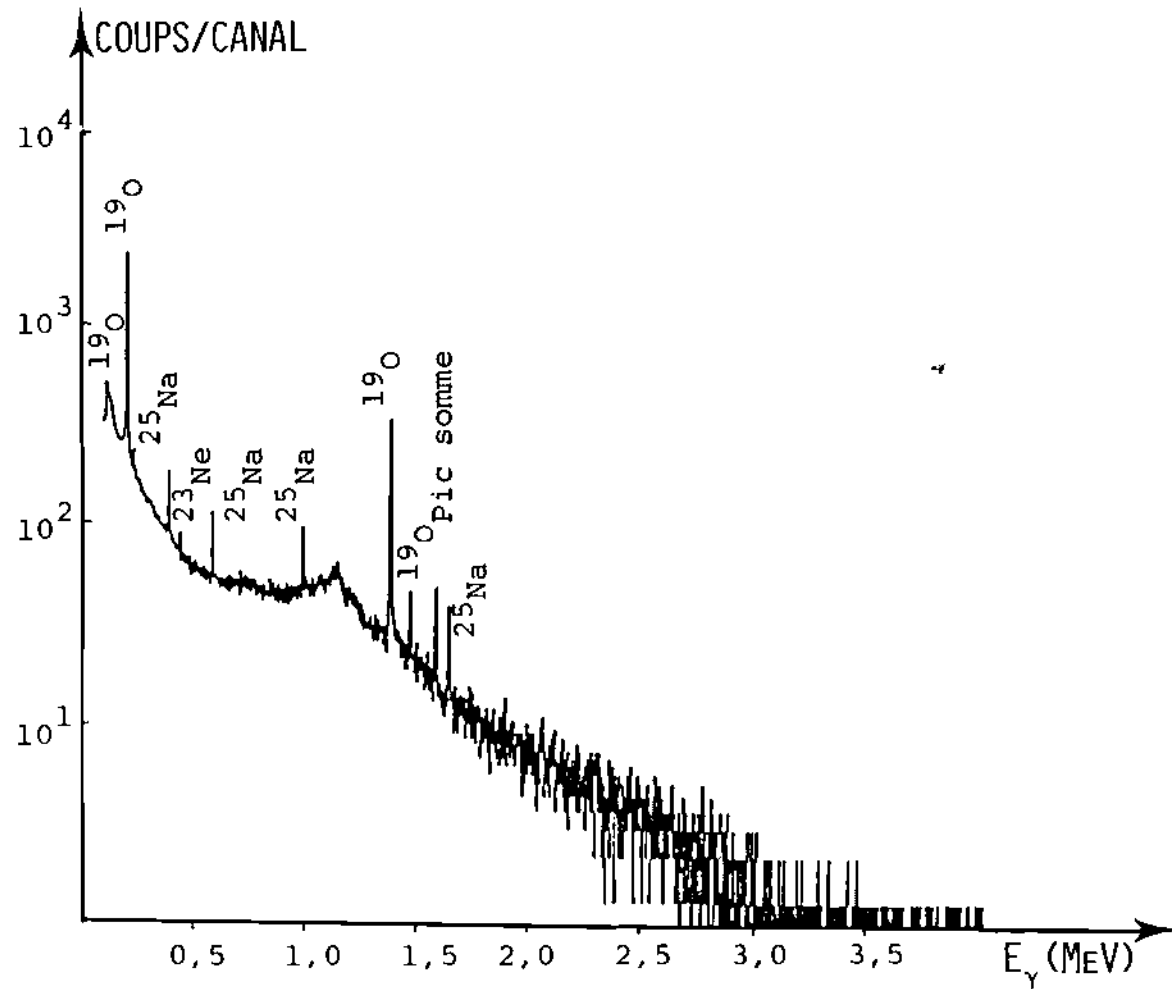


Fig. 4.5 : Spectre  $\gamma$  du béryllium à 40 MeV

(durée d'irradiation : 10s, durée de comptage : 30s, nombre de cycle :10)

suffisamment courtes ( $T = 59,7$  s et  $T = 27,1$  s) pour aboutir à un dosage rapide du béryllium. Enfin, les transitions  $\gamma$  les plus importantes sont situées dans une plage d'énergie pour laquelle l'efficacité du détecteur Ge(Li) est la meilleure.

Tableau IV.6. Dosage du béryllium : activités spécifiques

Radionucléides	Transitions $\gamma$ observées (keV)	Facteur schéma (%)	Activité spécifique (Bq·g <sup>-1</sup> ·ion <sup>-1</sup> )
<sup>25</sup> Na	390,7	12,8	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
	585,9	13,0	
	975,2	12,8	
	1611,9	8,8	
<sup>23</sup> Ne	439,0	33,0	$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
<sup>19</sup> O	109,9	2,7	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
	197,4	97,0	
	1357,6	59,0	
	1440,9	2,7	

La figure 4.6 présente les courbes d'activation pour les deux réactions retenues. L'activité spécifique est reportée en fonction de l'énergie incidente du faisceau pour un domaine s'étendant de 10 à 40 MeV. Les deux courbes sont monotones croissantes et atteignent un plateau à environ 25 MeV, indiquant la diminution importante de leurs sections efficaces à partir de cette énergie. La formation de <sup>19</sup>O est supérieure à celle de <sup>25</sup>Na dans tout le domaine d'énergie étudié.

Le choix des conditions optimales en énergie est effectuée à la suite de la détermination des fonctions d'excitation, obtenues par dérivation du taux de production en fonction de

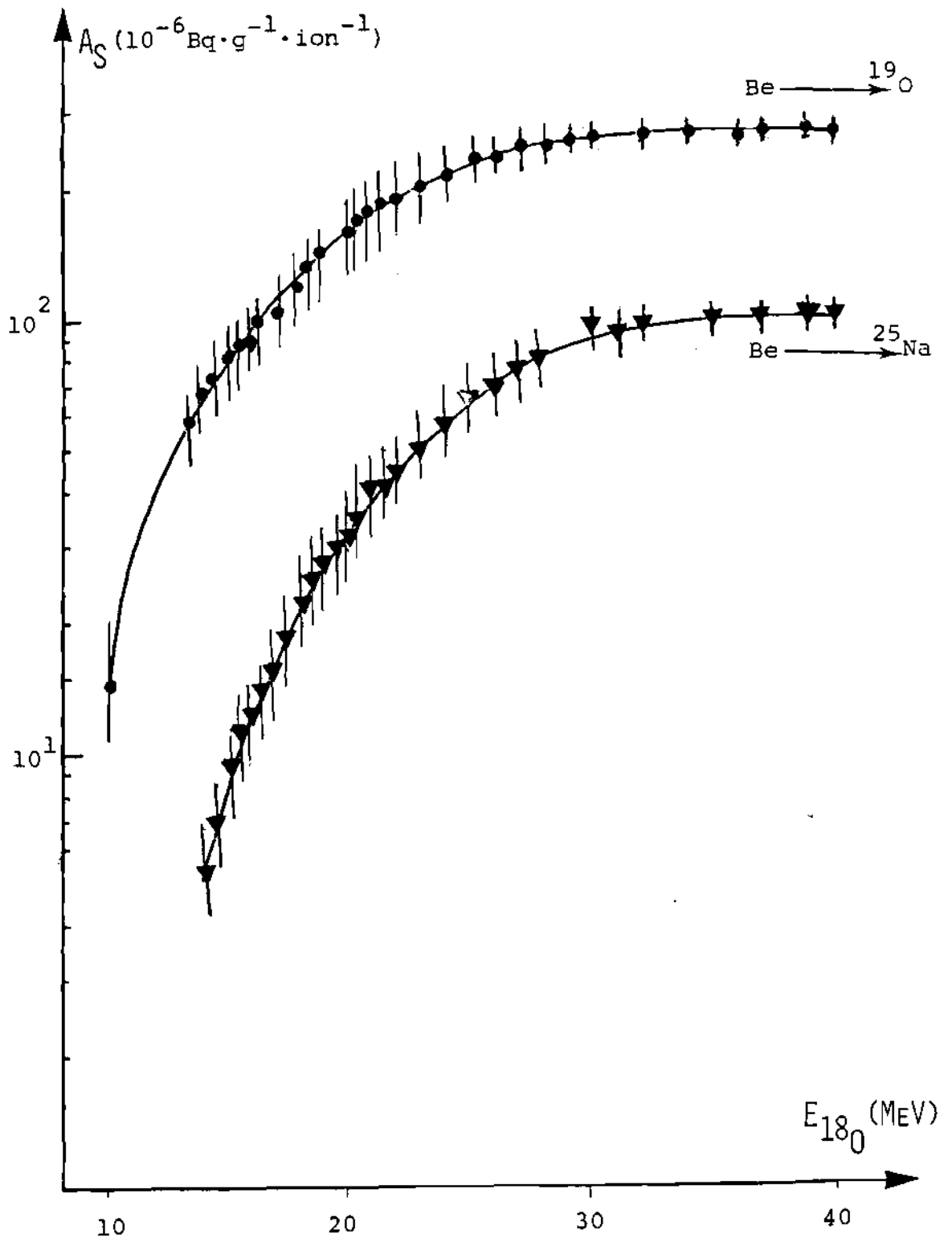


Fig. 4.6 Dosage du béryllium : courbes d'activation

Tableau IV.7 . Dosage du béryllium :  ${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, 2\alpha){}^{19}\text{O}$ ,  
calculs de  $\sigma(E)$

E (MeV)	$10^{27} \cdot Y/n$ ( $\text{mg} \cdot \text{ion}^{-1}$ )	$10^{27} \cdot dY/dE$ ( $\text{mg} \cdot \text{ion}^{-1} \text{MeV}^{-1}$ )	$dE/dx$ ( $\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$\sigma(E)$ (mb)
10	0,6	0,64	10,38	6,7
13,5	0,7	1,43	9,86	14,1
14	0,7	1,40	9,78	13,7
14,5	0,8	1,50	9,70	14,5
15	0,8	1,70	9,62	16,4
15,5	0,9	2,00	9,55	19,1
16	0,9	2,38	9,47	22,6
16,5	1,0	2,83	9,39	26,6
17	1,1	3,33	9,32	31,0
18	1,4	4,45	9,17	40,7
18,5	1,5	5,03	9,10	45,8
19	1,7	5,63	9,03	50,8
19,5	1,9	6,23	8,95	55,8
20	2,1	6,89	8,89	60,6
20,5	2,4	7,39	8,81	65,1
21	2,6	7,39	8,74	69,4
21,5	2,9	8,45	8,67	73,3
22	3,2	8,92	8,60	76,5
23	3,8	9,74	8,46	82,5
24	4,5	10,34	8,34	86,2
25	5,2	10,69	8,21	87,9
26	5,9	10,78	8,09	87,3
27	6,6	10,60	7,96	84,4
28	7,3	10,15	7,72	78,4
30	8,6	8,50	7,61	64,7
31	9,1	7,36	7,50	55,2
35	10,3	1,75	7,08	12,4
36	10,4	0,43	6,97	3,0
37	10,4	0,69	6,89	4,8
39	10,2	0,19	6,71	1,3
40	10,1	0,18	6,63	1,2

Tableau IV.8 . Dosage du béryllium :  $^9\text{Be} (^{18}\text{O}, d) ^{25}\text{Na}$ ,  
calculs de  $\sigma(E)$

E (MeV)	$10^{27} \cdot Y/n$ ( $\text{mg} \cdot \text{ion}^{-1}$ )	$10^{27} \cdot dY/dE$ ( $\text{mg} \cdot \text{ion}^{-1} \text{MeV}^{-1}$ )	$dE/dx$ ( $\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$\sigma(E)$ (mb)
14	0,2	0,37	9,78	3,6
14,5	0,3	0,42	9,70	4,0
15	0,5	0,48	9,62	4,6
15,5	0,6	0,54	9,55	5,1
16	0,8	0,61	9,47	5,8
16,5	1,0	0,68	9,39	6,4
17	1,3	0,76	9,32	7,1
18	1,8	0,90	9,17	8,6
18,5	2,2	1,03	9,10	9,4
19	2,5	1,15	9,03	10,2
19,5	2,9	1,23	8,95	11,0
20	3,4	1,33	8,89	11,8
20,5	3,4	1,45	8,81	12,8
21	4,3	1,55	8,74	13,6
21,5	4,4	1,67	8,67	14,5
22	5,4	1,76	8,60	15,1
23	6,7	1,97	8,46	16,7
24	8,1	2,18	8,34	18,2
25	9,6	2,39	8,21	19,6
26	1,1	2,59	8,09	20,9
27	1,3	2,35	7,96	21,9
28	1,3	2,46	7,72	22,0
30	1,9	2,76	7,61	23,6
31	1,9	3,12	7,50	23,4
32	2,3	3,12	7,50	23,4
35	2,9	2,70	7,08	19,1
36	2,9	2,66	6,97	18,6
37	3,1	2,63	6,89	18,1
39	3,4	0,96	6,71	6,4
40	3,4	0,26	6,63	1,7

l'énergie, selon les relations (3.1) et (3.3). Les valeurs nécessaires à l'établissement des fonctions d'excitation sont consignées dans les tableaux IV.7 et IV.8.

Dans la figure 4.7, il convient de noter que la production de  $^{25}\text{Na}$  reste toujours inférieure à celle  $^{19}\text{O}$ . Ces courbes, lissées par une fonction polynômiale du 5<sup>e</sup> degré, sont dérivées par rapport à l'énergie et conduisent à l'établissement des fonctions d'excitation, présentées à la figure 4.8. Pour la réaction  $^9\text{Be}(^{18}\text{O}, 2\alpha)^{19}\text{O}$ , la courbe montre un large maximum à 25 MeV, correspondant à une section efficace de  $88 \pm 15$  mb. Cette valeur, comparable à celle donnée dans la littérature<sup>(35,37)</sup>, laisse prévoir une sensibilité suffisante pour une application analytique. Dans le cas de la réaction  $^9\text{Be}(^{18}\text{O}, d)^{25}\text{Na}$ , le maximum de la fonction d'excitation est déplacé vers 30 MeV avec une valeur de  $24 \pm 3$  mb.

Au vu de ces deux fonctions, il apparaît que l'énergie de travail la plus appropriée se situe aux environs de 35 MeV. Cette énergie correspond aux conditions optimales courant-énergie de l'accélérateur ; en effet, pour 40 MeV les performances de l'accélérateur nécessitent l'emploi des ions  $^{18}\text{O}^{6+}$ , ce qui provoque une forte chute de courant utilisable. En outre, l'amélioration de l'activité spécifique tant en  $^{19}\text{O}$  qu'en  $^{25}\text{Na}$  est minime, si l'on passe de 35 à 40 MeV.

Cependant avant de procéder aux analyses, il est nécessaire d'étudier les interférences nucléaires. Les listes des éléments susceptibles de produire  $^{19}\text{O}$  et  $^{25}\text{Na}$  respectivement sont données dans les tableaux IV.9 et IV.10, pour une énergie incidente maximale de 35 MeV. Les valeurs de  $Q$ ,  $E_s$  et  $E_c$  sont calculées à partir des excès de masse<sup>(2)</sup>.



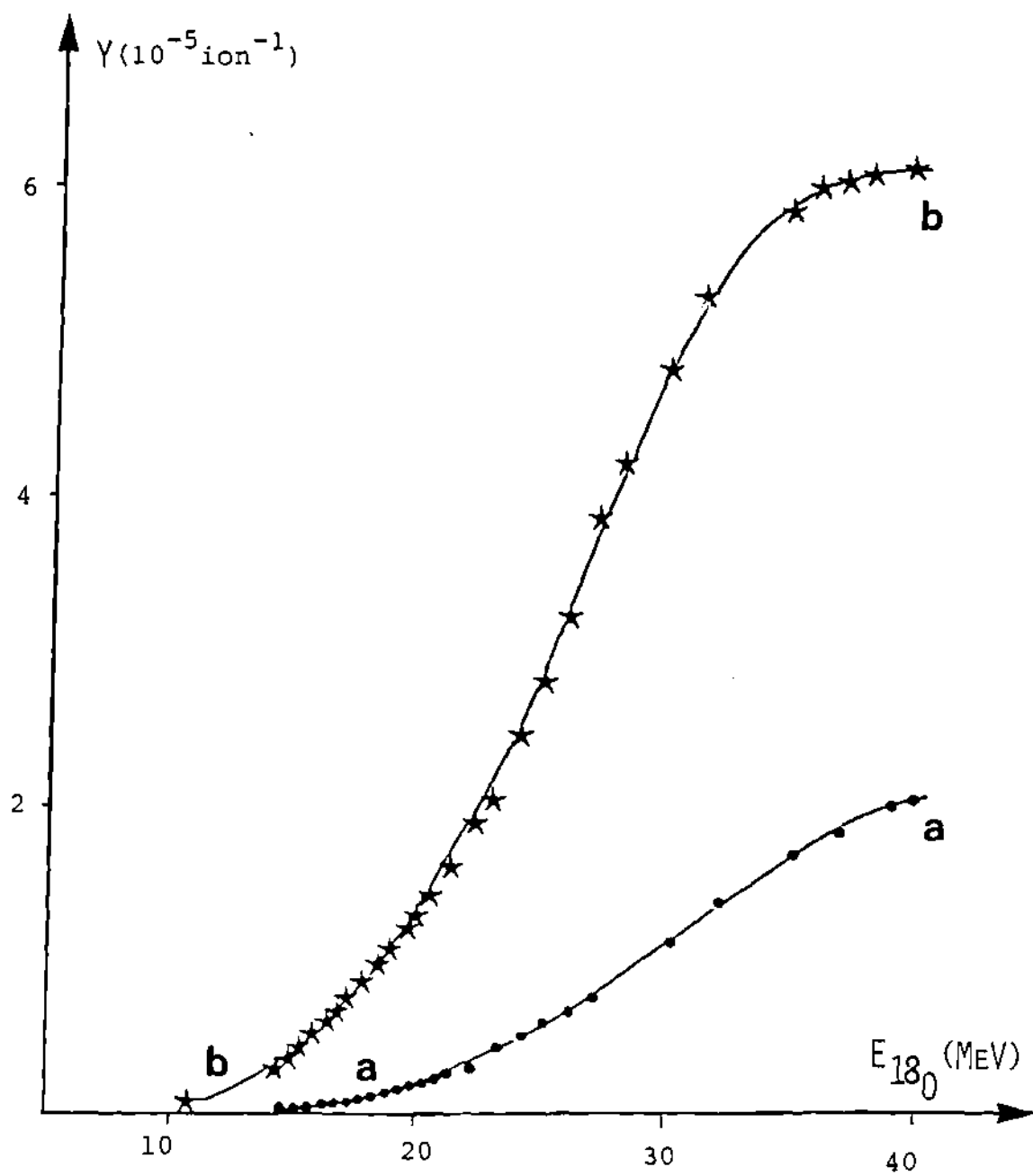


Fig. 4.7 Dosage du béryllium : taux de production des réactions

**a:**  ${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, d){}^{25}\text{Na}$

**b:**  ${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, 2\alpha){}^{19}\text{O}$

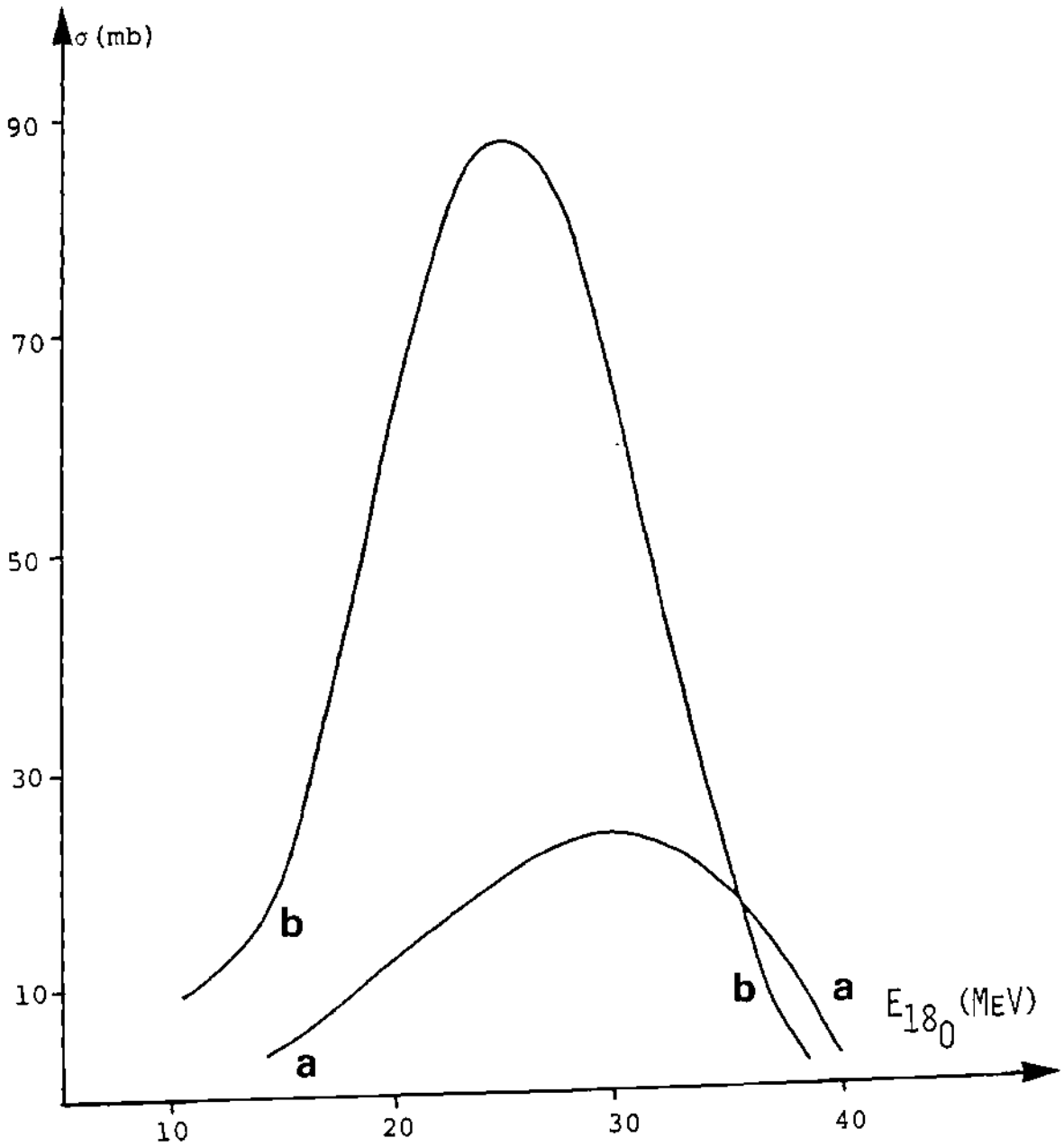


Fig. 4.8 Dosage du béryllium : fonctions d'excitation

**a:**  ${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, \text{d}) {}^{25}\text{Na}$

**b:**  ${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, 2\alpha) {}^{19}\text{O}$

Ces éléments sont irradiés sous forme élémentaire ou de composés de stoechiométrie bien établie, dans les mêmes conditions que pour le béryllium naturel. Seuls le néon et l'argon ne sont pas étudiés, car leur présence dans les échantillons à analyser est peu probable.

Dans le tableau IV.9, seule la réaction avec le béryllium est exoénergétique. Dans le cas de la production de  $^{25}\text{Na}$  (tableau IV.10), la situation est nettement différente ; en effet, les réactions avec le bore, le fluor, le sodium et le chlore présentent également des bilans énergétiques positifs.

L'étude des interférences nucléaires est entreprise dans un domaine d'énergie étendu. Les degrés d'interférences, établis selon la relation (4.1) sont présentés dans la figure 4.9.

Des 13 éléments étudiés, seuls le lithium et le carbone conduisent à la formation de  $^{19}\text{O}$ . L'importance de l'interférence nucléaire due au carbone est décuplée pour clarifier la figure. Ainsi, pour un dosage de béryllium par transmutation en  $^{19}\text{O}$ , seul le lithium interfère à un degré qui reste cependant inférieur à 2%, quelle que soit l'énergie du faisceau incident. Ce résultat confirme ce que l'étude théorique (tableau IV.9) laissait prévoir puisque la réaction avec le lithium est la moins endoénergétique de toutes les réactions d'interférences potentielles.

Dans le cas de la production de  $^{25}\text{Na}$ , l'examen des 12 éléments étudiés aboutit à la mise en évidence de 3 interférences nucléaires dues au bore, au carbone et au sodium. Les valeurs du bilan de masse et de l'énergie coulombienne, calculées pour la réaction sur ces trois éléments (tableau IV.10), corroborent pleinement ces observations.

Tableau IV.9 . Dosage du béryllium :  ${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O}, 2\alpha){}^{19}\text{O}$ ,  
interférences nucléaires potentielles

Eléments	Q (MeV)	$E_S$ (MeV)	$E_C$	Abondance %
${}^9\text{Be}$	+ 2,3	0	19,6	100,0
${}^7\text{Li}$	- 3,30	11,8	18,1	92,5
${}^{11}\text{B}$	- 7,49	19,7	20,9	80,0
${}^{12}\text{C}$	-14,76	36,9	23,4	98,8
${}^{14}\text{N}$	- 6,59	15,0	25,4	99,6
${}^{16}\text{O}$	-11,71	24,8	25,4	99,7
${}^{19}\text{F}$	- 6,47	12,6	25,4	100,0
${}^{20}\text{Ne}$	-12,91	24,5	27,3	90,5
${}^{23}\text{Na}$	- 8,46	15,0	27,5	100,0
${}^{24}\text{Mg}$	-12,30	21,5	29,3	78,9
${}^{27}\text{Al}$	- 9,10	15,1	29,6	100,0
${}^{28}\text{Si}$	-13,22	21,7	31,2	92,2
${}^{31}\text{P}$	- 8,35	13,2	31,6	100,0
${}^{32}\text{S}$	-11,09	17,3	33,1	95,0
${}^{35}\text{Cl}$	- 8,69	13,1	33,6	75,7
${}^{30}\text{Ar}$	- 5,91	8,57	33,2	93,3

Tableau IV.10 . Dosage du béryllium :  ${}^9\text{Be}({}^{18}\text{O},d){}^{25}\text{Na}$ ,  
interférences nucléaires potentielles

Eléments	Q (MeV)	$E_s$ (MeV)	$E_c$	Abondance %
${}^9\text{Be}$	+ 6,8	0	19,6	100,0
${}^{11}\text{B}$	+14,82	0	20,9	80,0
${}^{12}\text{C}$	- 3,11	7,7	23,4	98,8
${}^{14}\text{N}$	- 4,33	9,9	24,4	99,6
${}^{16}\text{O}$	- 8,56	18,2	25,4	99,7
${}^{19}\text{F}$	- 0,18	0,4	25,4	100,0
${}^{20}\text{Ne}$	- 3,81	7,25	27,3	90,5
${}^{23}\text{Na}$	+ 3,78	0	27,6	100,0
${}^{24}\text{Mg}$	- 7,31	12,7	29,3	78,9
${}^{27}\text{Al}$	- 1,58	2,6	29,6	100,0
${}^{28}\text{Si}$	-10,73	17,6	31,2	92,2
${}^{31}\text{P}$	- 1,93	3,0	31,6	100,0
${}^{32}\text{S}$	- 8,53	13,3	33,1	95,0
${}^{35}\text{Cl}$	+ 1,05	0	33,6	75,7
${}^{40}\text{Ar}$	- 0,13	0,2	33,2	99,5

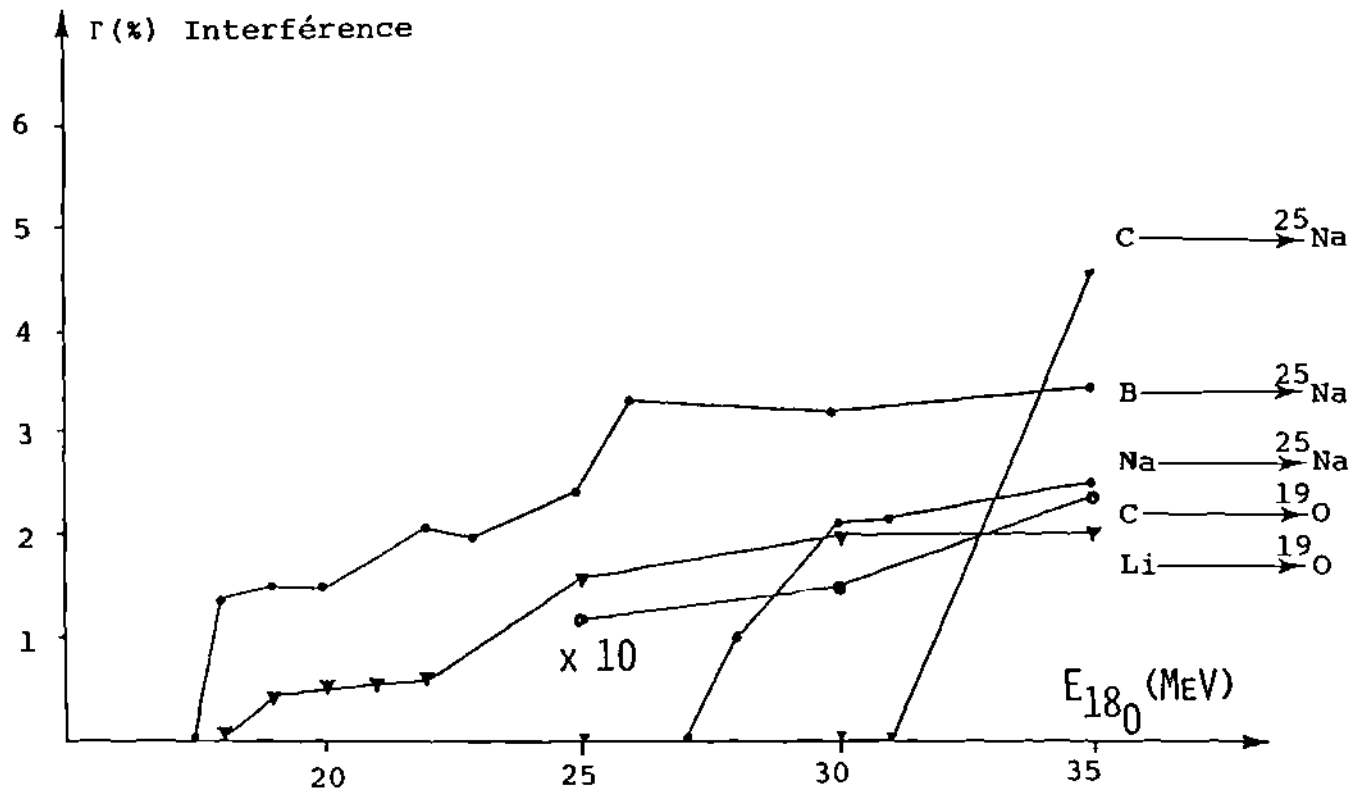


Fig. 4.9 Dosage du béryllium : degré d'interférences nucléaires

En effet, les réactions  $^{11}\text{B}(^{18}\text{O},\alpha)^{25}\text{Na}$  et  $^{23}\text{Na}(^{18}\text{O},^{16}\text{O})^{25}\text{Na}$  sont exoénergétiques, avec des barrières coulombiennes de 20,9 MeV et 27,6 MeV respectivement. Par contre le seuil de la réaction  $^{12}\text{C}(^{18}\text{O},^5\text{Li})^{25}\text{Na}$  est relativement bas ; son degré d'interférence reste d'ailleurs nul jusqu'à 31 MeV.

La figure 4.9 montre également que le sodium n'interfère qu'à partir de 27 MeV et son degré d'interférence n'atteint que 2,5% à 35 MeV. Enfin le bore, comme attendu, interfère quelle que soit l'énergie du faisceau, mais son importance ne dépasse pas 3,5%.

Pour choisir définitivement l'énergie du faisceau la plus appropriée au dosage de traces, il convient de calculer les limites de détection et de détermination à différentes énergies. Elles sont calculées selon les critères de Currie<sup>(53)</sup> pour les conditions habituelles (courant sur cible : 100 nA, 10 cycles d'irradiation de 10 s et durée totale de comptage de 300 s) ; elles sont consignées en ng dans le tableau IV.11 pour rester indépendantes des matrices analysées

Tableau IV.11. Dosage du béryllium : limites de sensibilité en fonction de l'énergie

Energie (MeV)	$L_D$ (ng)		$L_Q$ (ng)	
	$^{19}\text{O}$	$^{25}\text{Na}$	$^{19}\text{O}$	$^{25}\text{Na}$
20	14,6	130	58	530
25	2,0	80	7,7	390
30	1,6	78	6,0	370
35	1,5	76	4,9	360

Dans ce tableau, il ressort clairement que pour des ions  $^{18}\text{O}^{3+}$ , une énergie de 20 MeV conduit à une sensibilité de dosage nettement diminuée par rapport à celle obtenue pour des énergies supérieures. Par ailleurs, le gain de sensibilité acquis par une augmentation de l'énergie incidente est faible au-dessus de 25 MeV.

Ainsi, des considérations relatives aux interférences nucléaires d'une part, et d'autre part aux limites de sensibilité, il est possible de choisir les conditions optimales d'irradiation pour un dosage de béryllium. L'examen de la figure 4.8 et du tableau IV.11 montre que l'énergie la plus favorable est 25 MeV  $^{18}\text{O}^{4+}$ . En effet, à cette énergie la sélectivité des deux réactions de dosage est bonne et leur sensibilité est optimum. Si le choix de  $^{19}\text{O}$  permet de procéder à un dosage de traces de béryllium, il n'est pas de même avec le  $^{25}\text{Na}$ . Cependant, pour des teneurs en béryllium supérieures à 1<sup>o</sup>/100, il est possible de combiner la mesure simultanée de  $^{25}\text{Na}$  et de  $^{19}\text{O}$  pour vérifier l'exactitude de l'analyse.

En conclusion, l'utilisation d'un faisceau d'oxygène-18 pour l'analyse de traces de béryllium débouche sur une méthode sensible et sélective. De plus, les courtes périodes impliquées la rendent très rapide. Enfin, la technique d'activation cyclique permet d'atteindre une excellente précision avec des échantillons très petits.

Divers matériaux ont été analysés par ce procédé et les résultats sont présentés au chapitre V.



#### 4.4 Le lithium

Les réactions nucléaires provoquées par bombardement du lithium par un faisceau d'oxygène-18 sont étudiées par irradiation de  $\text{Li}_2\text{O}$  (Merck AG). Les cibles sont confectionnées sous forme de disques de 13 mm de diamètre et 1 à 2 mm d'épaisseur selon le mode opératoire décrit au chapitre III. Elles pèsent généralement 200 à 300 mg.

Les conditions d'irradiation et de mesure de la radioactivité sont les mêmes que celles choisies dans les paragraphes antérieurs : 10 cycles d'irradiation de 10 secondes chacune, durée totale de comptage de 300 secondes et une durée du cycle de 100 secondes.

La figure 4.10 présente le spectre  $\gamma$  obtenu après irradiation d'une cible de  $\text{Li}_2\text{O}$  avec un faisceau d'ions  $^{18}\text{O}^{6+}$  de 40 MeV. L'analyse de ce spectre par le programme d'ordinateur Spectran 3, confirme la présence des radionucléides prédits par l'étude préliminaire théorique du chapitre II. Seules n'y figurent pas les raies caractéristiques du  $^{24}\text{Na}$  et de  $^{16}\text{N}$ . La courte durée de l'irradiation ne permet pas de former suffisamment de  $^{24}\text{Na}$  et les énergies élevées des transitions  $\gamma$  du  $^{16}\text{N}$  (6128 keV) ne sont pas mesurées dans les conditions de travail habituelles. La présence de  $^{19}\text{O}$  et de  $^{20}\text{O}$  peut être expliquée par les réactions nucléaires  $^7\text{Li}(^{18}\text{O}, ^6\text{Li})^{19}\text{O}$  et  $^7\text{Li}(^{18}\text{O}, ^5\text{Li})^{20}\text{O}$  mais, à nouveau, l'activité de ces radionucléides est faible.

L'examen des interférences du dosage du béryllium avait déjà prouvé la formation de  $^{19}\text{O}$  par irradiation du lithium. Les deux radioisotopes de l'aluminium ( $^{28}\text{Al}$  à 1779 keV et  $^{29}\text{Al}$  à 1273 keV), très visibles dans le spectre, sont très certainement produits par les réactions sur l'oxygène de  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}(^{18}\text{O}, ^6\text{Li})^{28}\text{Al}$  ( $Q = -2,8$  MeV ;  $E_s = 5,9$  MeV ;  $E_c = 25,4$  MeV) et  $^{16}\text{O}(^{18}\text{O}, ^5\text{Li})^{29}\text{Al}$  ( $Q = 1,0$  MeV).

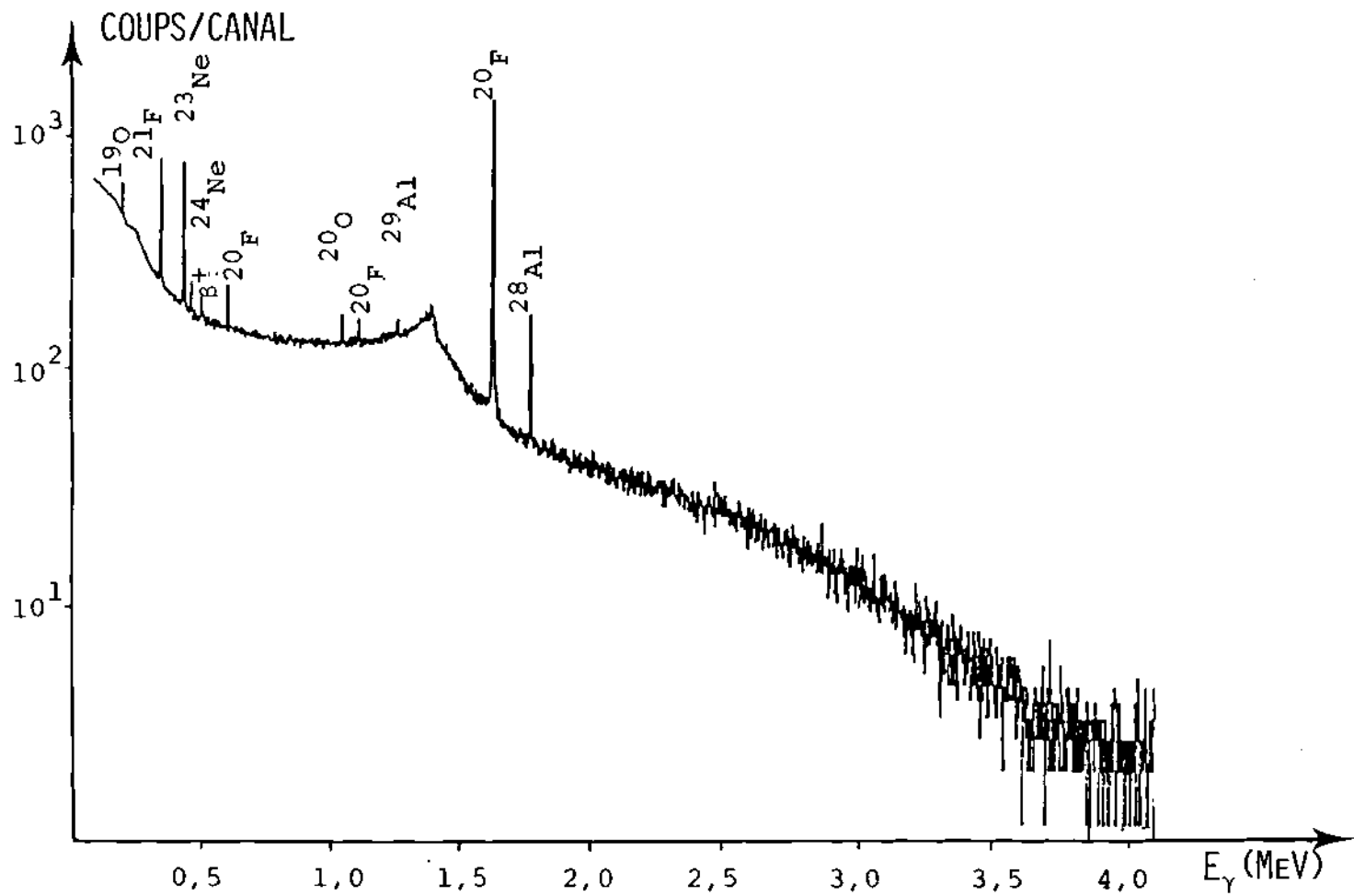


Fig. 4.10 . Dosage du Lithium : Spectre  $\gamma$  du Lithium à 40 MeV

(durée d'irradiation : 10s , durée de comptage : 30s , nombre de cycle : 10)

Les raies principales correspondent au  $^{20}\text{F}$ ,  $^{21}\text{F}$  et  $^{23}\text{Ne}$  ; leur activité spécifique obtenue à cette énergie est reportée dans le tableau IV.12 avec celles calculées pour  $^{19}\text{O}$ ,  $^{20}\text{O}$  et  $^{24}\text{Ne}$ .

Tableau IV.12. Dosage du lithium : activités spécifiques pour les ions  $^{18}\text{O}^{6+}$  à 40 MeV

Radionucléides	Transitions $\gamma$ observées (keV)	Facteur schéma (%)	Activité spécifique (Bq·g <sup>-1</sup> ·ion <sup>-1</sup> )
$^{19}\text{O}$	197,4	97,0	$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
$^{20}\text{O}$	1056,9	100,0	$(9,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$
$^{20}\text{F}$	1633,1	100,0	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
$^{21}\text{F}$	350,5	70,0	$(8,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$
$^{23}\text{Ne}$	439,0	33,0	$(9,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
$^{24}\text{Ne}$	472,0	100,0	$(3,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$

L'activité de ces trois derniers radionucléides est cependant nettement trop faible pour permettre leur emploi à des fins analytiques. Des trois produits restant, le  $^{20}\text{F}$  présente une activité spécifique environ trois fois plus élevée que celle des  $^{21}\text{F}$  et  $^{23}\text{Ne}$ . Ces valeurs pourraient conduire à une sensibilité convenant au dosage du lithium.

Pour évaluer cette possibilité, les 3 réactions en cause sont étudiées dans un large domaine d'énergie du faisceau incident. La figure 4.11 présente les courbes d'activation des réactions conduisant à la formation de  $^{20}\text{F}$ ,  $^{21}\text{F}$  et  $^{23}\text{Ne}$ . Les courbes relatives à la production de  $^{20}\text{O}$  et  $^{24}\text{Ne}$  y figurent également et confirment les remarques énoncées précédemment.

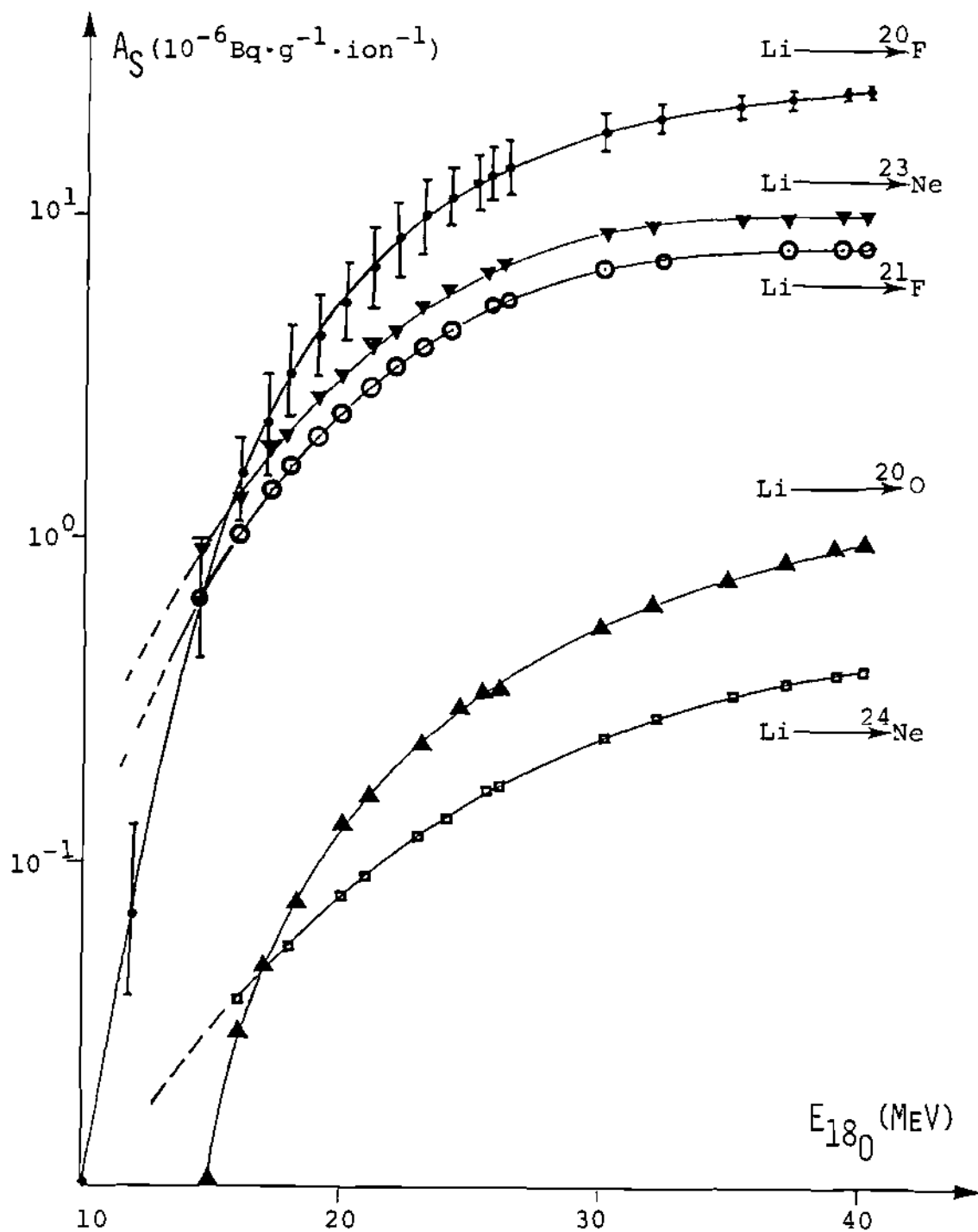


Fig. 4.11 Dosage du lithium : courbes d'activation

Les activités spécifiques du  $^{20}\text{F}$  restent supérieures à celles des deux autres radionucléides intéressants ( $^{21}\text{F}$  et  $^{23}\text{Ne}$ ) à partir de 16 MeV pour des ions  $^{18}\text{O}^{3+}$  déjà. Les limites de détection calculées pour un faisceau d'ions  $^{18}\text{O}^{6+}$  de 40 MeV, avec 100 nA sur cible, sont respectivement de 2 ng, 45 ng et 25 ng pour le  $^{20}\text{F}$ ,  $^{21}\text{F}$  et  $^{23}\text{Ne}$ . En tenant compte des considérations énoncées dans les paragraphes relatifs au bore et au béryllium et des sensibilités données ci-dessus, il apparaît que seul le  $^{20}\text{F}$  peut conduire à un dosage sélectif et sensible de traces de lithium.

Avant de poursuivre les investigations concernant la réaction d'intérêt, il est judicieux d'établir la contribution des deux isotopes naturels du lithium,  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$ , à la production de  $^{20}\text{F}$ . Pour ce faire, une comparaison est effectuée entre deux cibles de  $\text{Li}_2\text{O}$  dont l'une est enrichie à 95% en  $^6\text{Li}$  (abondance naturelle : 7,5%). De la figure 4.12, il apparaît que le  $^{16}\text{N}$  n'est produit que par la réaction  $^6\text{Li}(^{18}\text{O}, 2\alpha)^{16}\text{N}$  comme l'indique le tableau II.2 ; l'azote-16 visible sur le spectre b est dû au  $^6\text{Li}$  (7,5%) contenu dans le lithium naturel. Il en va de même de l'oxygène-19, produit uniquement par la réaction  $^6\text{Li}(^{18}\text{O}, ^5\text{Li})^{19}\text{O}$  comme le montre la figure 4.13 ; à nouveau la raie à 197 keV dans le spectre b est due au  $^6\text{Li}$  contenu dans la cible de  $\text{Li}_2\text{O}$  naturel. En ce qui concerne les autres radionucléides détectés,  $^{20}\text{F}$ ,  $^{21}\text{F}$  et  $^{23}\text{Ne}$ , la comparaison des spectres prouve que les deux isotopes du lithium contribuent à leur formation. Toutefois, pour ces trois radioéléments, les réactions induites sur  $^7\text{Li}$  restent nettement plus probables que celles avec  $^6\text{Li}$  ; le rapport des taux de production est d'environ 9 à 1 pour une énergie incidente des ions  $^{18}\text{O}^{4+}$  de 25 MeV, quelque soit le radionucléide concerné.

Afin de déterminer les conditions idéales d'analyse du lithium, la fonction d'excitation est établie pour un large domaine

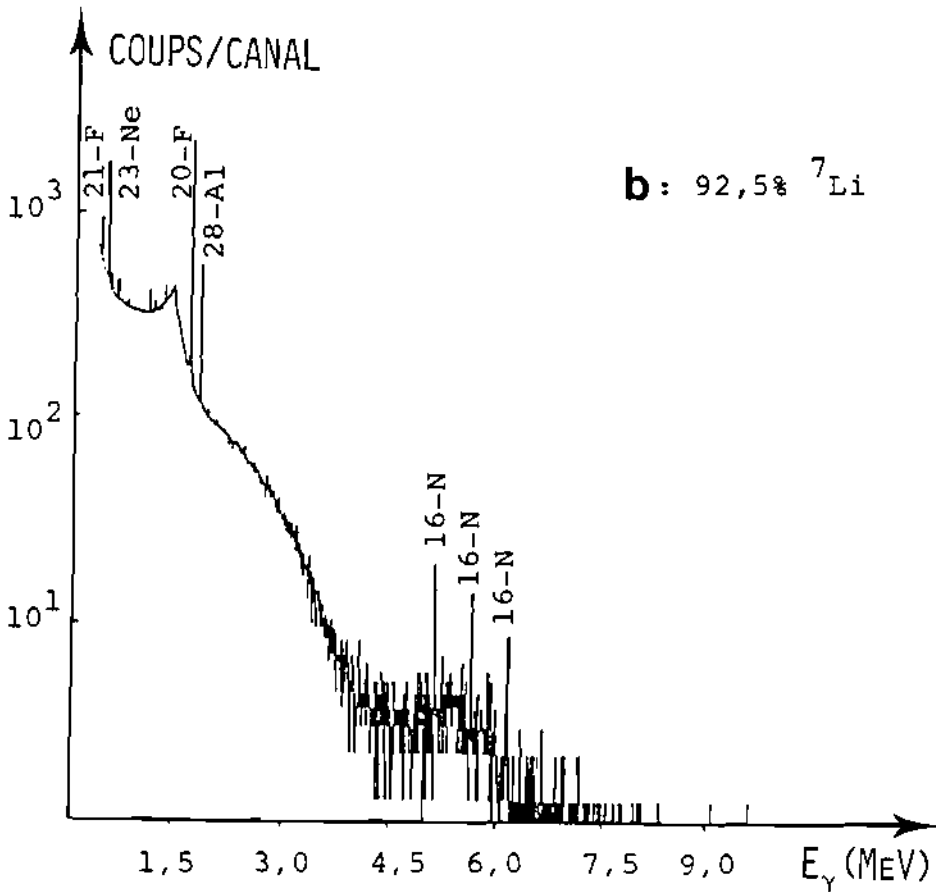
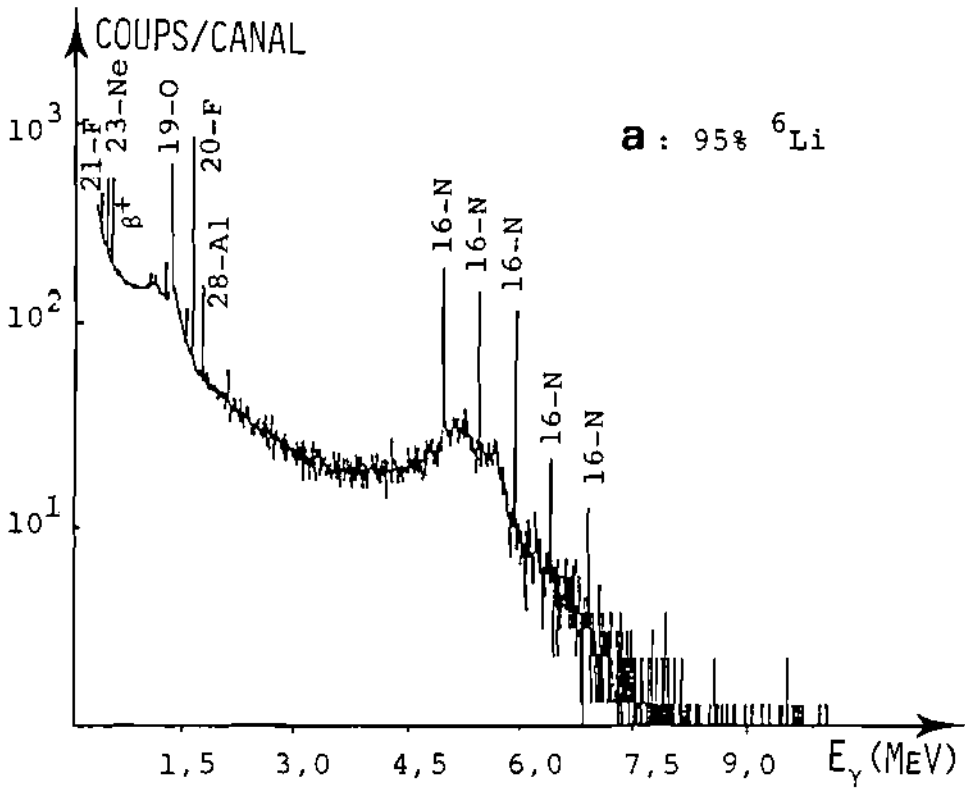


Fig. 4.12 Dosage du lithium : spectres  $\gamma$  du lithium

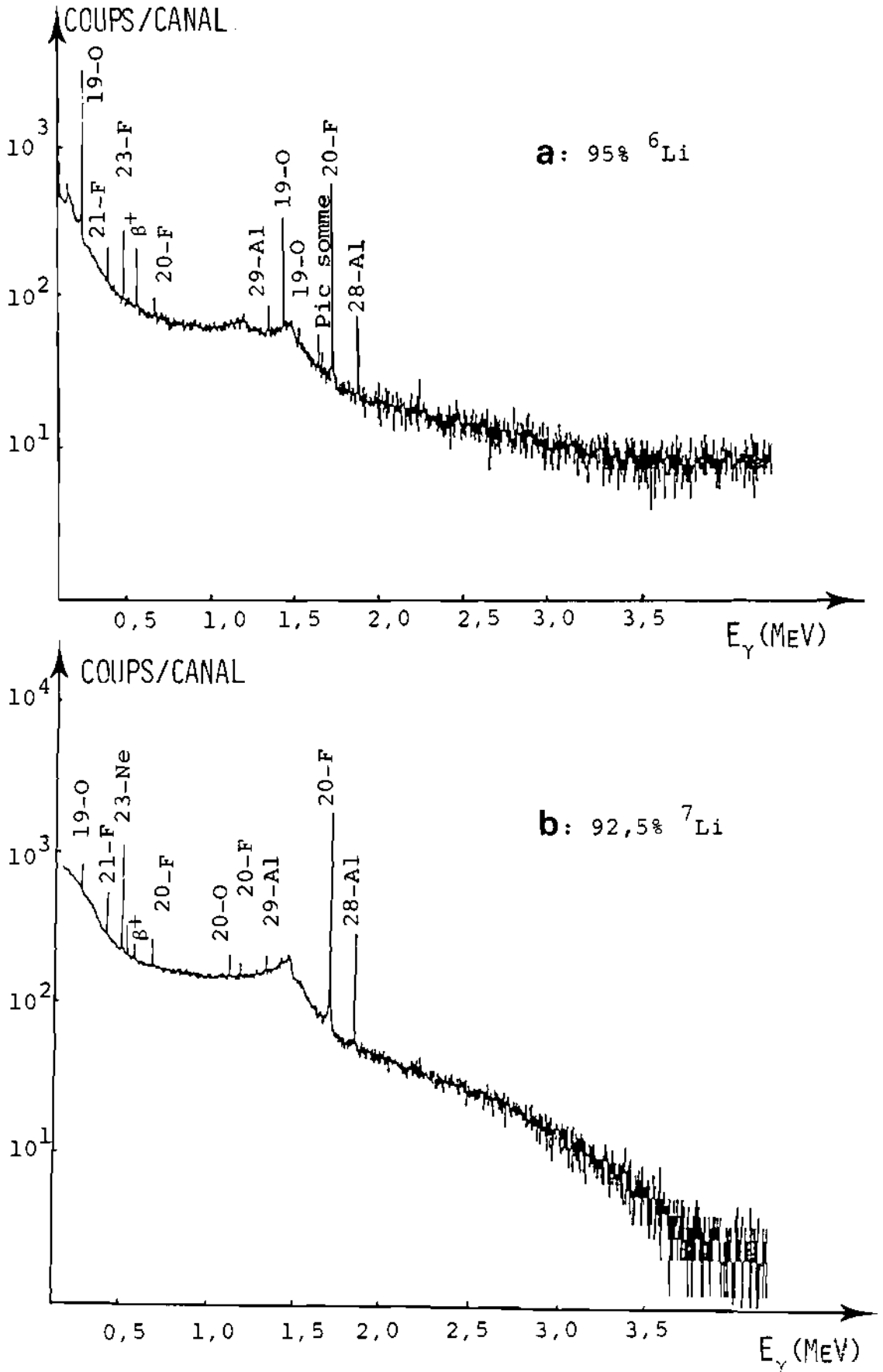
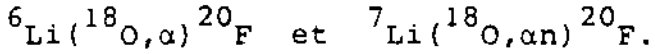


Fig. 4.13 Dosage du lithium : spectres  $\gamma$  du lithium

d'énergie (10 à 40 MeV). Cette fonction représente la combinaison des sections efficaces pour les deux réactions



Le taux de production,  $Y$ , de ce radionucléide est obtenu par la relation (3.1), et exprimé en  $\text{ion}^{-1}$  pour une énergie donnée. Le tableau IV.13 donne les valeurs servant au calcul de la section efficace. La courbe du taux de production, fonction de l'énergie, est présentée à la figure 4.14. Elle est obtenue par lissage des valeurs expérimentales qui conduit à un polynôme du 5<sup>e</sup> degré ; les valeurs de sa dérivée figurent également dans le tableau IV.13. La fonction  $Y(E)$  est continûment croissante dans tout le domaine étudié. L'erreur maximale, calculée par moindres carrés, est de 8%.

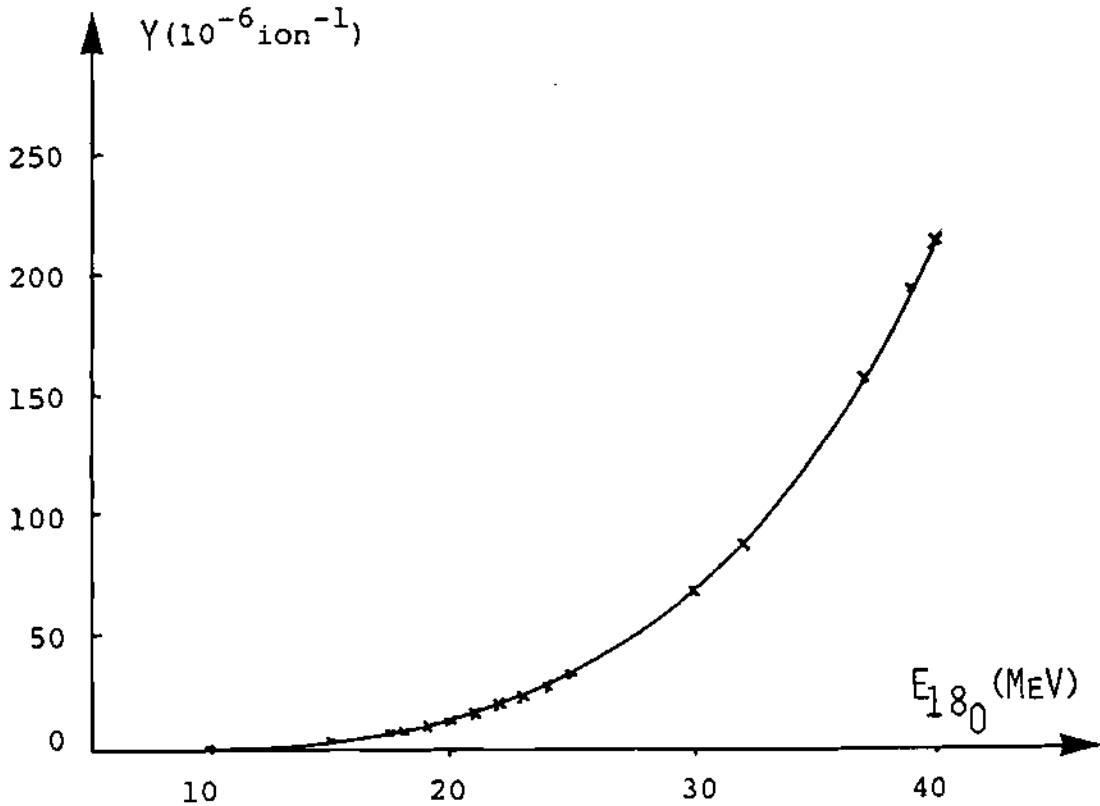


Fig. 4.14 Dosage du lithium : taux de production du  ${}^{20}\text{F}$



Tableau IV.13 . Dosage du lithium :  ${}^{6-7}\text{Li}({}^{18}\text{O},\alpha\text{xn}){}^{20}\text{F}$ ,  
calculs de  $\sigma(E)$

E (MeV)	$10^{27} \cdot Y/n$ ( $\text{mg} \cdot \text{ion}^{-1}$ )	$10^{27} \cdot dY/dE$ ( $\text{mg} \cdot \text{ion}^{-1} \text{MeV}^{-1}$ )	$dE/dx$ ( $\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$\sigma(E)$ (mb)
10	0,06	0,04	14,880	0,69
15	0,08	0,24	13,902	3,30
17,5	0,13	0,44	13,500	5,90
18	0,14	0,50	13,270	6,53
19	0,17	0,61	13,040	7,97
20	0,22	0,76	12,810	9,63
21	0,27	0,91	12,800	11,70
22	0,32	1,10	12,350	13,60
23	0,38	1,31	11,942	15,70
24	0,46	1,56	11,843	18,50
25	0,52	1,84	11,743	21,60
30	0,87	3,90	11,421	44,00
32	0,96	4,93	11,292	55,70
37	1,04	8,83	9,743	86,10
39	1,02	10,90	9,492	103,40
40	1,01	12,87	9,400	121,00

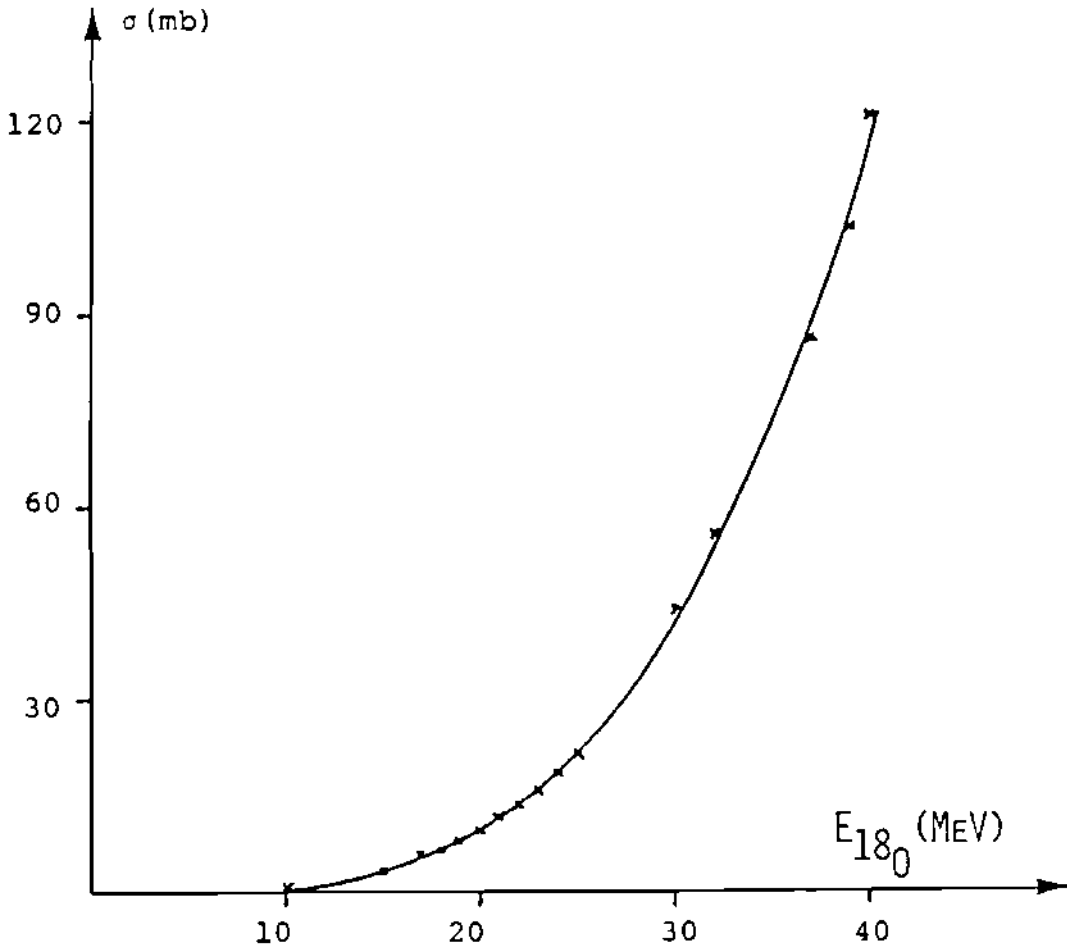


Fig. 4.15 Dosage du lithium : fonction d'excitation totale de la réaction  ${}^{6-7}\text{Li}({}^{18}\text{O}, \alpha n){}^{20}\text{F}$

La figure 4.15 correspond à la fonction d'excitation totale des réactions conduisant à la formation de  ${}^{20}\text{F}$  par bombardement du lithium. Elle évolue de la même manière que le taux de production et ne présente ni maximum, ni point d'inflexion, indiquant une augmentation régulière de la section efficace avec l'énergie. Ainsi, à 40 MeV, elle prend une valeur de  $121 \pm 10$  mb, correspondant à la bonne sensibilité mentionnée précédemment.

Les limites de détection et de détermination, calculées pour un courant sur cible de 100 nA et dans les conditions d'irradiation et de comptage habituelles, sont données dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14. Dosage du lithium : sensibilité en fonction de l'énergie

Energie (MeV)	$L_D$ (ng)	$L_Q$ (ng)
20	64	640
25	10	100
30	6	60
35	5	50

Comme déjà mentionné, l'accélérateur ne permet pas d'obtenir un courant sur cible suffisant à 40 MeV pour effectuer des analyses de traces ; les valeurs des limites à cette énergie ne sont donc pas prises en compte dans le tableau.

En définitive, l'étude des interférences nucléaires à différentes énergies permet de déterminer la sélectivité de la réaction et de choisir les conditions optimales d'analyses.

Le tableau IV.15 donne la liste des éléments susceptibles d'interférer avec le dosage du lithium. Contrairement aux deux réactions d'intérêt, les réactions d'interférences sont toutes endoénergétiques et seuls quelques éléments légers devraient conduire à la production de  $^{20}\text{F}$ . Pour vérifier ce fait, les 15 interférences potentielles sont irradiées à 25 et 35 MeV  $^{18}\text{O}$ . Les résultats, présentés dans le tableau IV.16, confirment les prévisions.

Tableau IV.15 . Dosage du lithium :  ${}^6\text{-}7\text{Li}({}^{18}\text{O},\alpha\text{n}){}^{20}\text{F}$ ,  
interférences nucléaires potentielles

Eléments	Q (MeV)	$E_s$ (MeV)	$E_c$ (MeV)	Abondance %
${}^7\text{Li}$	2,75	0,0	18,2	95,5
${}^6\text{Li}$	10,89	0,0	20,8	7,5
${}^9\text{Be}$	- 4,33	12,9	19,6	100,0
${}^{11}\text{B}$	- 3,45	9,1	20,9	80,0
${}^{12}\text{C}$	-12,85	32,0	22,1	98,9
${}^{14}\text{N}$	- 5,19	11,9	24,5	99,6
${}^{16}\text{O}$	- 8,37	17,8	25,4	99,7
${}^{19}\text{F}$	- 1,44	2,8	25,5	100,0
${}^{23}\text{Na}$	- 4,56	8,1	27,6	100,0
${}^{24}\text{Mg}$	- 9,51	16,6	29,3	78,9
${}^{27}\text{Al}$	- 4,77	7,9	29,6	100,0
${}^{28}\text{Si}$	-10,05	16,5	31,3	92,2
${}^{31}\text{P}$	- 3,31	5,2	31,6	100,0
${}^{32}\text{S}$	- 6,57	10,3	33,2	95,0
${}^{35}\text{Cl}$	- 3,19	4,8	33,6	75,7
${}^{39}\text{K}$	- 3,62	5,3	35,5	93,3
${}^{40}\text{Ca}$	- 6,81	9,9	36,9	96,0

Seule la présence de bore provoque une interférence élevée à 35 MeV, probablement par la réaction  $^{10}\text{B}(^{18}\text{O}, 2\alpha)^{20}\text{F}$ . L'azote, le fluor et le sodium constituent des interférences nucléaires de moindre importance (<1%), même à 35 MeV avec les ions  $^{18}\text{O}^{5+}$ . Il convient de remarquer que le carbone n'est pas une interférence quelle que soit l'énergie du faisceau incident, ce qui permet l'analyse de composés organiques ou biologiques.

Tableau IV.16. Dosage du lithium : degré d'interférence nucléaire (%)

Elément	Energie (MeV)	
	25	35
B	2,3	7,4
N	0,25	0,60
F	0,40	0,65
Na	0,10	0,45

En résumé, en l'absence de bore, le dosage de traces de lithium peut être entrepris avec un faisceau d'ions  $^{18}\text{O}^{5+}$  à 35 MeV ; la limite de détection est alors de 5 ng Li. Cependant, dans la perspective d'un dosage simultané de lithium et de béryllium, l'énergie du faisceau d'ions  $^{18}\text{O}^{4+}$  incident la plus appropriée est 25 MeV. A cette énergie en effet, les deux réactions conduisent à une analyse rapide, non-destructive et sélective sans que la sensibilité en soit nettement amoindrie.

## CHAPITRE V

### ANALYSES DE TRACES

### DE LITHIUM ET DE BERYLLIUM

Dans ce chapitre, la détermination de traces de lithium et de béryllium dans divers domaines scientifiques et techniques est abordée. Des analyses de matériaux provenant tant de la métallurgie que de la biologie et de l'environnement sont effectuées pour démontrer le large domaine d'application de la méthode.

La possibilité d'un dosage simultané de lithium et de béryllium par une irradiation unique est vérifiée par l'analyse d'un verre.

#### 5.1 Béryllium

##### 5.11 Rôle et importance du béryllium

Le béryllium a été isolé par Vauquelin en 1798, bien que certains de ses composés soient connus depuis plusieurs siècles sous la forme de béryl, d'aigue-marine et d'émeraude. C'est un élément rare de la croûte terrestre ; sa concentration est d'environ 2 à 6 ppm. Le béryl est le minéral le plus abondant et commercialement le plus important.

L'industrie nucléaire utilise largement le béryllium comme modérateur de neutrons <sup>(1,19)</sup> ; la grande section efficace

des réactions ( $\alpha + \text{Be}$ ) est mise en valeur dans la fabrication de sources de neutrons rapides du type ( $^{241}\text{Am} + \text{Be}$ ) ou ( $^{210}\text{Po} + \text{Be}$ ) par exemple. Enfin, il est utilisé en feuille mince comme fenêtre des détecteurs de rayonnements X, ou dans les générateurs à RX de faible énergie<sup>(57)</sup>.

Cependant, la fabrication d'alliages Cu-Be est la principale utilisation de ce métal ; leur développement a pris ces dernières années, un rythme rapide. Les qualités très remarquables que présentent simultanément les alliages à 2% Be déjà, sont : une exceptionnelle résistance à la traction, à la fatigue et à la corrosion, un faible module d'élasticité, une grande dureté, une bonne conductibilité électrique et un bas point de fusion<sup>(58)</sup> ; de plus, ils n'émettent pas d'étincelles et possèdent une susceptibilité magnétique très faible, d'où leur utilisation dans les industries aérospatiale et pétrochimique<sup>(59)</sup>.

A l'état de traces, le béryllium entre dans la fabrication de semiconducteurs dont il améliore les propriétés électriques et optoélectroniques<sup>(60-62)</sup>.

La particularité biologique essentielle du béryllium et de ses composés est son caractère hautement toxique sous forme de poussières, de fumées ou d'aérosols<sup>(63)</sup>.

Du point de vue analytique, il y a ainsi de bonnes raisons pour trouver des méthodes de dosage sensible et sélectif de cet élément.

## 5.12 Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse du béryllium décrites dans la littérature, peuvent être classées selon qu'elles sont chimiques ou radiochimiques. La détermination du béryllium par voie chimique, n'est en général pas assez sensible pour s'appliquer au dosage de traces ; de plus elle exige souvent de longues séparations préalables. Ces méthodes sont basées sur diverses techniques<sup>(64)</sup> dont la gravimétrie, la volumétrie, la colorimétrie et la polarographie; cependant, elles ne sont pas spécifiques et leur sensibilité reste de l'ordre du  $\mu\text{g}$ . La seule méthode classique suffisamment sensible (0,2ng) est la fluorimétrie<sup>(65)</sup> basée sur la formation d'un complexe de béryllium avec le 3,5,7,2',4' - pentahydroxyflavone (morin) ; à nouveau, la sélectivité laisse à désirer et l'auteur recommande une séparation préalable sur colonne échangeuse d'ions.

Parmi les méthodes radiochimiques de dosage du béryllium, il faut citer la dilution isotopique avec  $^7\text{Be}$ , réputée sensible ; elle ne s'applique pourtant qu'à la détermination du béryllium en solution et peut présenter des limitations dues au risque de pollution par les réactifs d'une part, et d'autre part aux effets de matrice. La détermination de traces de béryllium par la réaction  $^9\text{Be}(\gamma, n)2\alpha$  offre une bonne sensibilité (1 à 2 ppm) pour autant que l'échantillon soit assez grand<sup>(66)</sup> ; la mesure des neutrons produits peut toutefois être perturbée par la présence de bore ou de terres rares, particulièrement les Samarium et Gadolinium.

L'application de l'activation aux particules chargées ( $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ ) conduit à des sensibilités remarquables<sup>(67)</sup> mais les interférences nucléaires, dues notamment au bore et au carbone, ainsi que celles provenant d'autres émetteurs de positons affectent la valeur de cette technique.



Enfin, une méthode d'activation aux ions lourds utilisant la réaction  ${}^9\text{Be}({}^{14}\text{N}, \alpha n){}^{18}\text{F}$  a été décrite récemment dans la littérature<sup>(27)</sup> ; la sensibilité annoncée est de 2 ppm, mais le lithium constitue une interférence nucléaire majeure.

Comparée aux méthodes existantes, l'utilisation d'un faisceau d'oxygène-18 appliqué au dosage de traces de béryllium, se révèle judicieuse par la sensibilité, la sélectivité et la rapidité de l'analyse.

### 5.13 Choix des conditions expérimentales

L'énergie du faisceau d'ions  ${}^{18}\text{O}^{4+}$  est fixée à 25 MeV pour toutes les analyses. Le courant sur cible est compris entre 100 et 250 nA et la surface irradiée est  $0,5 \text{ cm}^2$ .

Basé sur l'expression (2.8), un programme, développé avec un micro-ordinateur Apple IIe<sup>(68)</sup>, permet une étude rapide de l'influence des divers paramètres de l'activation cyclique. Les valeurs optimales obtenues sont :

- durée d'irradiation,  $t_i = 60 \text{ s}$
- délai,  $t_D = 10 \text{ s}$
- durée de comptage,  $\Delta t = 30 \text{ s}$
- durée d'intégration :  $30 \text{ s}$  ( $\tau = 50 \text{ s}$ )
- durée du cycle,  $t_c = 150 \text{ s}$
- nombre de cycles,  $k = 10$

Dans ces conditions, le nombre total de coups déterminé dans la raie de 197 keV du  ${}^{19}\text{O}$  est utilisé pour le calcul des concentrations de béryllium. Pour simplifier l'application de la relation (1.24), les échantillons sont irradiés et comptés dans les mêmes conditions que les étalons ; ainsi, les facteurs de saturation pour l'échantillon et l'étalon sont égaux.

## 5.14 Résultats

### 5.141 Courbe d'étalonnage

Pour tester l'application de la méthode à un domaine étendu de concentration et s'assurer de l'homogénéité des étalons préparés au laboratoire, une série de cibles est irradié par des ions  $^{18}\text{O}^{4+}$  à 25 MeV dans les conditions décrites. Le courant est maintenu à 10 nA environ de manière à éviter toute détérioration thermique de la cible.

Les constituants de la cellulose,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8)_n$ ,  $R = 2,18 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , s'activent peu à cette énergie et produisent essentiellement  $^{28}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Al}$  qui ne gênent pas la détection de  $^{19}\text{O}$ . Le tableau V.1 donne les activités spécifiques de  $^{19}\text{O}$  exprimés en  $\text{ion}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  pour chaque concentration étudiée.

L'homogénéité de la distribution du béryllium dans la cellulose est testée pour des concentrations de 1000, 2000, 3000 et 4000 ppm. Les écarts-types sont compris entre 12% et 18% ; ces valeurs sont en bon accord avec celles attendues par le calcul des erreurs pour les valeurs individuelles. Ainsi, la méthode de préparation des étalons répond aux exigences de leur homogénéité.

La figure 5.1 présente la courbe d'étalonnage  $A_S = f([\text{Be}])$ .

L'équation de la droite :

$$A_S = 6,86 \cdot 10^{-9} [\text{Be}] + 2,16 \cdot 10^{-7}$$

où  $[\text{Be}]$  est exprimée en ppm massique.

Tableau V.1 . Dosage du béryllium :  $A_S(^{19}\text{O}) = f([\text{Be}])$

Concentration Be (ppm)	Activité spécifique ( $10^6 \text{ ion}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Moyenne pondérée
500	$6,4 \pm 0,8$	
1000	$9,6 \pm 1,2$	
	$7,8 \pm 1,0$	$8,7 \pm 1,6$
2000	$14,2 \pm 1,4$	
	$12,4 \pm 1,1$	
	$13,3 \pm 1,4$	$13,3 \pm 1,6$
3000	$22,3 \pm 2,7$	
	$20,1 \pm 2,4$	
	$22,8 \pm 2,7$	
	$21,1 \pm 2,5$	$21,6 \pm 3,0$
4000	$25,7 \pm 2,0$	
	$23,0 \pm 2,5$	$24,4 \pm 3,0$
6000	$40,9 \pm 4,0$	
8000	$52,0 \pm 5,0$	
15000	$106,0 \pm 10$	

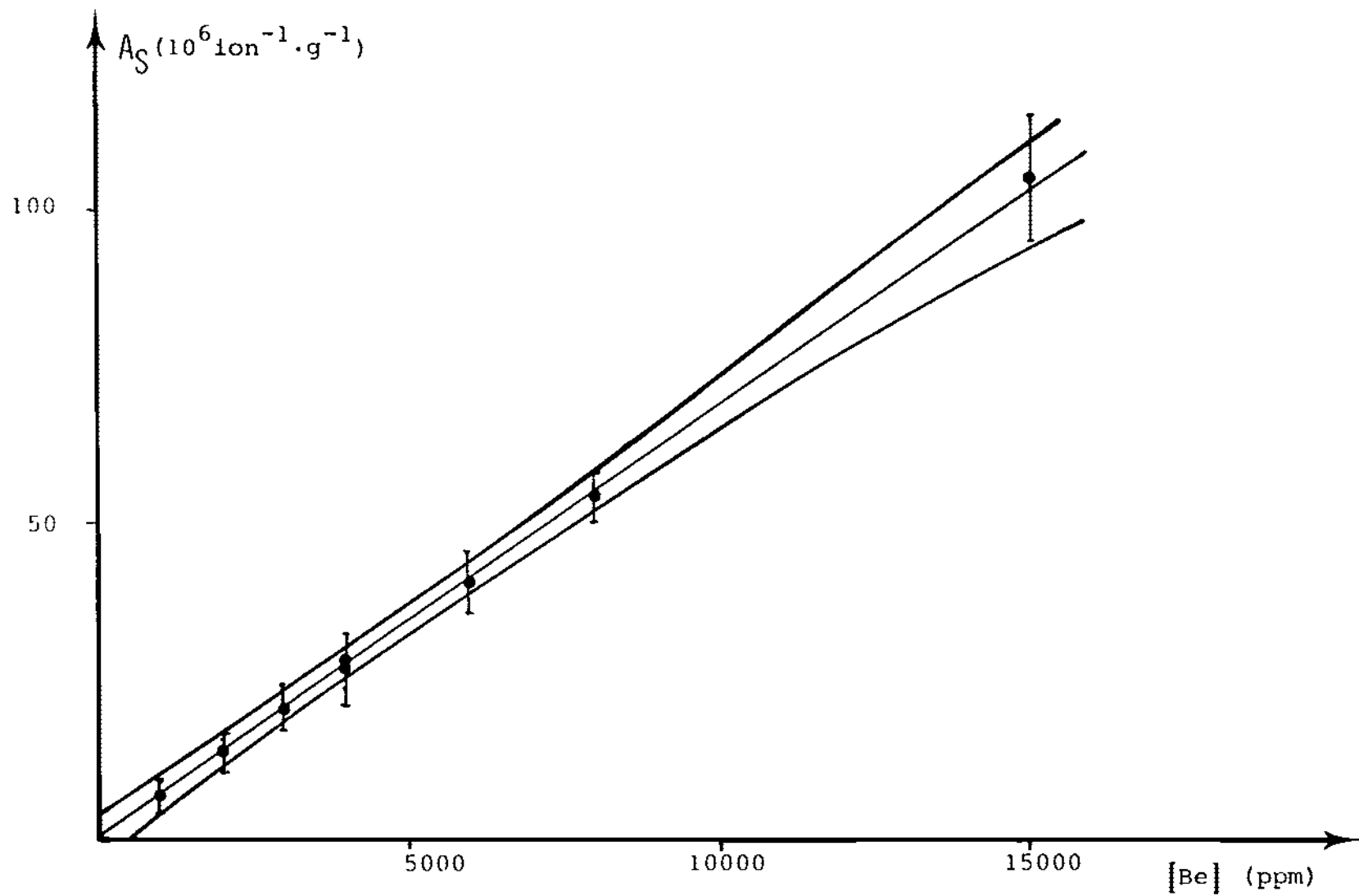


Fig. 5.1 : courbe d'étalonnage  $A_S = f([\text{Be}])$

Le facteur de corrélation est 0,996 pour un intervalle de confiance de 0,99. Cette équation est utilisée dans la suite du travail pour déterminer la teneur en béryllium dans les divers échantillons examinés.

#### 5.142 Analyses des étalons NBS-SRM C1123 et NBS-SRM 1259

Ces dosages permettent de confirmer la validité de la technique et de vérifier les conditions expérimentales choisies.

L'étalon NBS-SRM C1123 est un alliage cupro-béryllium préparé à partir de métaux de haute pureté dans un four à induction ; un refroidissement rapide assure une solidification uniforme. Son contenu en béryllium est certifié de  $4600 \pm 100$  ppm.

La figure 5.2 présente les premier et dixième spectres obtenus avec un courant de 150 nA sur cible dans les conditions d'analyses choisies. A l'exception de  $^{28}\text{Al}$ , produit probablement par la réaction de  $^{18}\text{O}$  avec l'oxygène ou le carbone de surface, les autres raies observées proviennent toutes du béryllium. Le rapport des surfaces de la raie  $^{19}\text{O}$  à 197 keV entre le premier et le dixième comptages améliore la précision d'un facteur 3,2.

Le parcours des ions  $^{18}\text{O}^{4+}$  dans ce matériau est de  $5,37 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  correspondant à une masse irradiée de 2,70 mg.

L'étalon NBS-SRM 1259 est obtenu par fusion d'un mélange contenant notamment Si, Fe, Cu, Mn, Cr, Ni, Zn, Mg, et Be ; il est coulé en lingots de 13,8 cm de diamètre et de 330 cm de long, dont les extrémités sont éliminées. Un barreau de 3,7 cm de diamètre en est extrait ; scié dans la longueur, la pièce est laminée et recuite. Les échantillons sont fournis sous

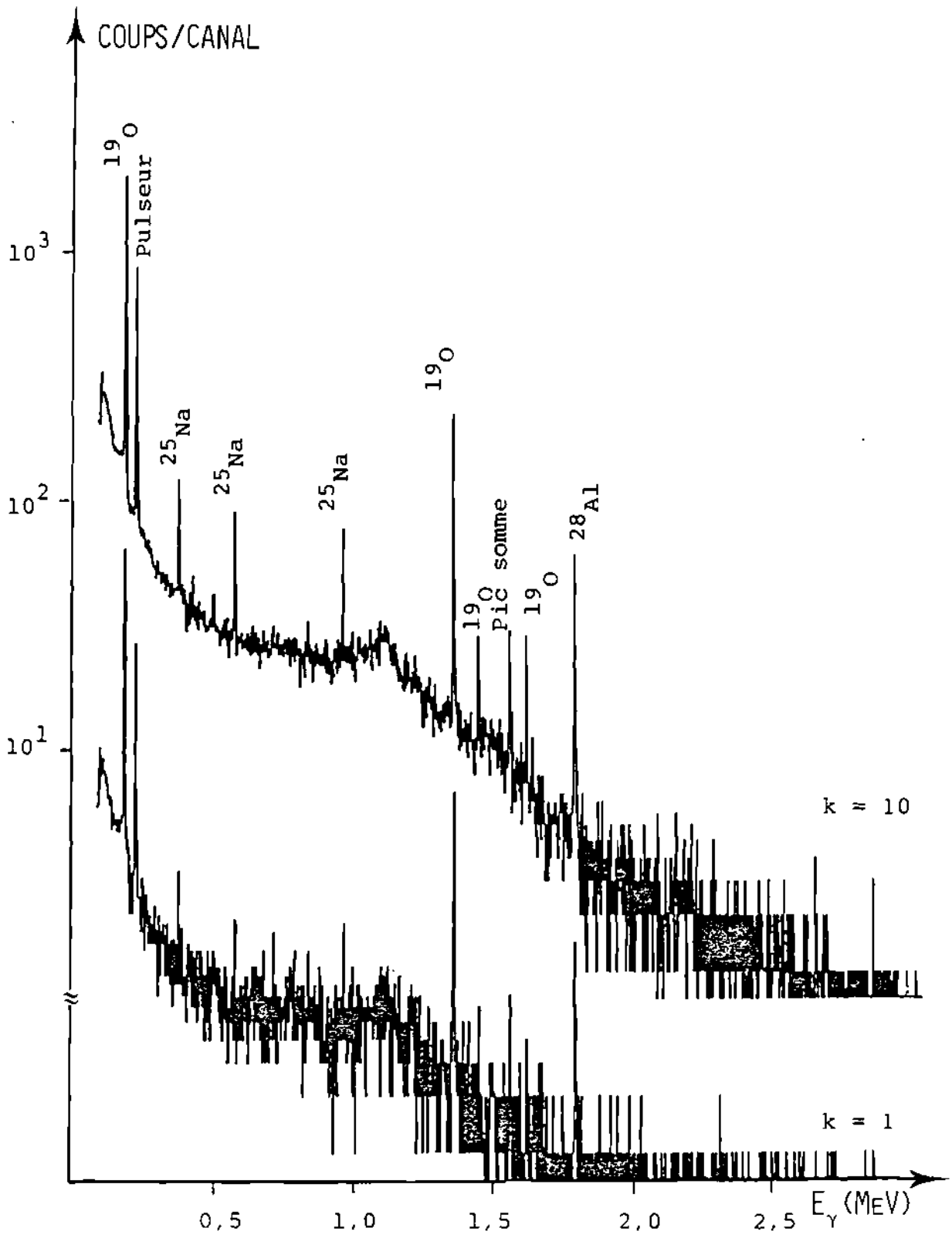


Fig. 5.2 . Dosage du béryllium :  
spectres  $\gamma$  du Cu NBS-SRM C1123

forme de disques de 35 mm de diamètre. La teneur en béryllium est certifiée de  $25 \pm 5$  ppm.

Les raies caractéristiques de  $^{28}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Al}$  du spectre obtenu avec un courant de 100 nA sur cible (fig. 5.3) proviennent de l'activation de l'oxygène superficiel. A cause de la très faible concentration de béryllium, seule la raie de 197 keV est présente.

Le parcours des ions incidents dans Al est de  $3,57 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  et la masse de l'échantillon analysé est de 1,79 mg.

Les résultats individuels du dosage du béryllium dans ces deux étalons sont présentés dans le tableau V.2. Le calcul de la concentration est effectué en tenant compte des productions de  $^{19}\text{O}$  et  $^{25}\text{Na}$ . Les valeurs obtenues avec ce dernier radio-nucléide sont légèrement inférieures à celles relatives à l'utilisation de  $^{19}\text{O}$ . Ce fait peut s'expliquer par la position du pulseur, correspondant à 220 keV qui permet la correction du temps mort de manière optimale pour le  $^{19}\text{O}$ . Malgré cela, les moyennes pondérées sont toutes deux en accord avec la valeur certifiée. La distribution des valeurs individuelles est normale et les erreurs, calculées avec l'écart-type, sont de 13,0% et 16,3% respectivement.

Dans le cas du second étalon, le dosage par  $^{25}\text{Na}$  est impossible ; la limite de détection est en effet de l'ordre de 100 ppm dans ce matériau. A nouveau la moyenne pondérée est en bon accord avec la valeur certifiée et l'erreur est de 20%.

Ainsi, le dosage de ces deux étalons confirme la validité de la technique d'analyse.

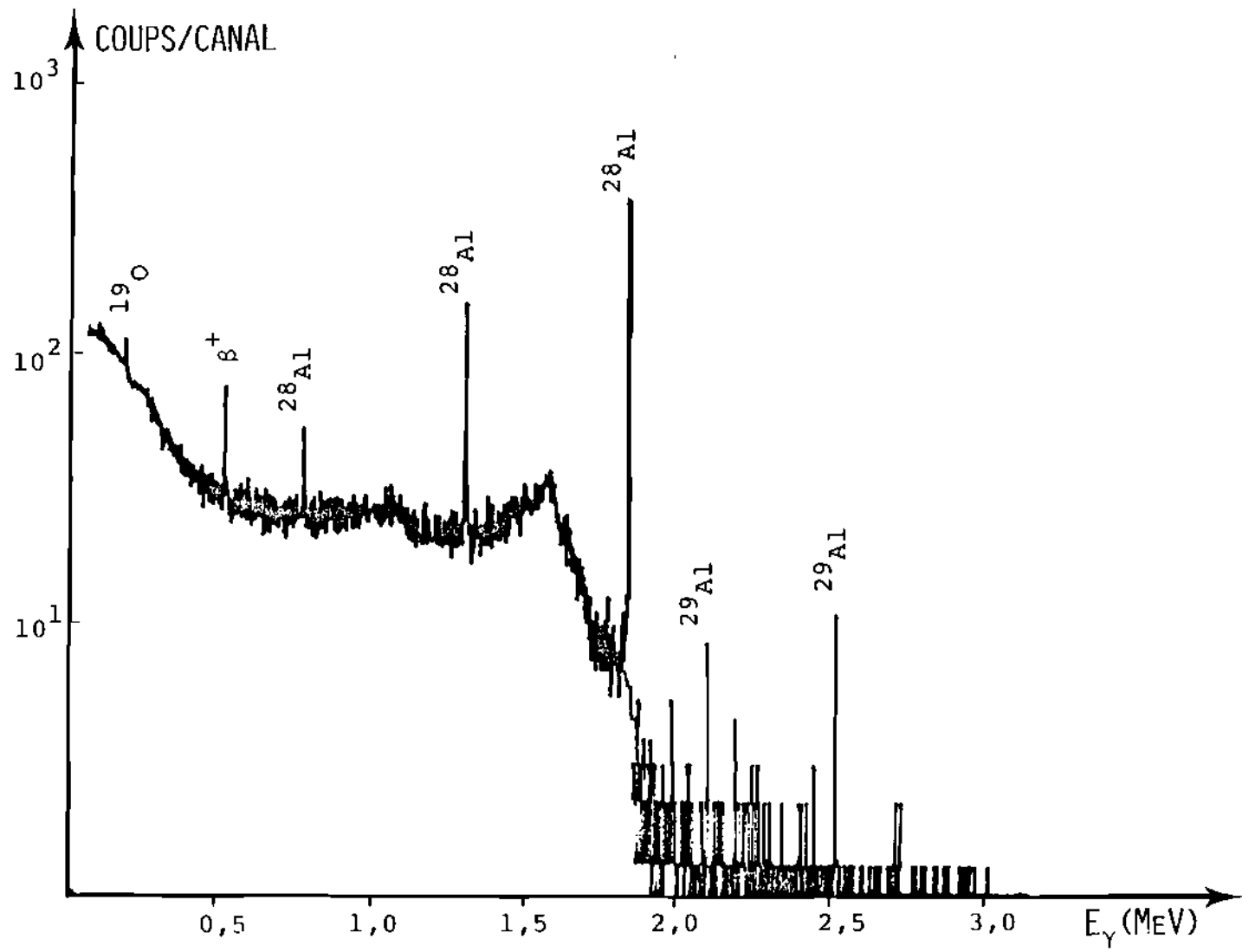


Fig. 5.3 . Dosage du béryllium : spectre  $\gamma$  de Al NBS-SRM 1259



Tableau V.2 : Concentration en béryllium des étalons NBS-SRM C1122 et NBS-SRM 1259

Etalon	Concentration (ppm)				
	certifiée	calculée		moyenne pondérée	
		$^{19}\text{O}$ (197 keV)	$^{25}\text{Na}$ (390 keV)	$^{19}\text{O}$	$^{25}\text{Na}$
NBS-SRM C1123	4600 ± 100	3950	3580	4320 ± 600	3920 ± 640
		3710	3870		
		4410	3880		
		4240	3870		
		4000	3680		
		4120	—		
		5690	5260		
		4455	3270		
NBS-SRM 1259	25 ± 5	35,3	—	29 ± 6	—
		24,6	—		
		26,2	—		

5.143 Analyses des alliages cupro-béryllium

Deux échantillons d'alliages cupro-béryllium, Berylco 10 (0,4 à 0,7% Be) et Berylco 25 (1,8 à 2% Be) sont fournis par la maison Glucydur AG, à Soleure. Ils sont analysés dans les conditions usuelles et la valeur des dosages individuels est reportée au tableau V.3. Seules les valeurs obtenues par mesure de l'activité  $^{19}\text{O}$  y figurent. Celles du dosage à l'aide de  $^{25}\text{Na}$  sont à nouveau plus faibles pour les mêmes raisons décrites précédemment.

Les valeurs individuelles présentent une distribution normale et l'écart-type correspond à une erreur de 4,4% dans le cas du Berylco 10 et de 11,9% pour le Berylco 25.

Tableau V.3 : Concentration en béryllium dans des alliages cupro-béryllium

Echantillon	Concentration (ppm)	
	valeurs individuelles	moyenne pondérée
Berylco 10 (0,4 à 0,7%)	5160	5010 ± 220
	5100	
	4750	
Berylco 25 (1,8 à 2%)	14480	15900 ± 1900
	14230	
	14720	
	19250	
	16430	
	16380	

Ainsi, la teneur en béryllium de l'alliage Berylco 10 correspond bien à la valeur indiquée par le fournisseur. Celle du Berylco 25 est en revanche légèrement inférieure à la concentration nominale.

#### 5.144 Analyse d'un semi-conducteur

L'échantillon d'arséniure de gallium, AsGa, dopé en béryllium, est fourni par l'Institut de physique théorique de l'EPF à Lausanne. Il est préparé par épitaxie par jet moléculaire sur un substrat d'arséniure de gallium ; l'épaisseur de la couche épitaxiale, déterminée par microscopie à transmission est de  $0,7 \mu\text{m}$ , et contiendrait  $10^{19}$  atomes par  $\text{cm}^3$ , correspondant à une concentration massique de 25,4 ppm.

Avant irradiation, l'échantillon est nettoyé à l'alcool et séché à l'air. La figure 5.4 présente le spectre obtenu dans les conditions habituelles avec un courant de 300 nA sur cible. L'apparition de l'aluminium-28 et d'aluminium-29 révèle à nouveau la présence d'oxygène superficiel. Les deux éléments constituant la matrice ne s'activent pas et le spectre est par conséquent très simple.

#### Calcul de la concentration de béryllium dans la couche épitaxiale

Le parcours des ions  $^{18}\text{O}$  de 25 MeV dans la matrice d'arséniure de gallium est de  $9,6 \mu\text{m}$ . Ce parcours correspond à l'épaisseur de l'échantillon analysée. La couche qui contient le béryllium n'est que de  $0,7 \mu\text{m}$ . Il est donc nécessaire de trouver une relation qui lie l'activité mesurée à celle d'un étalon de même épaisseur.

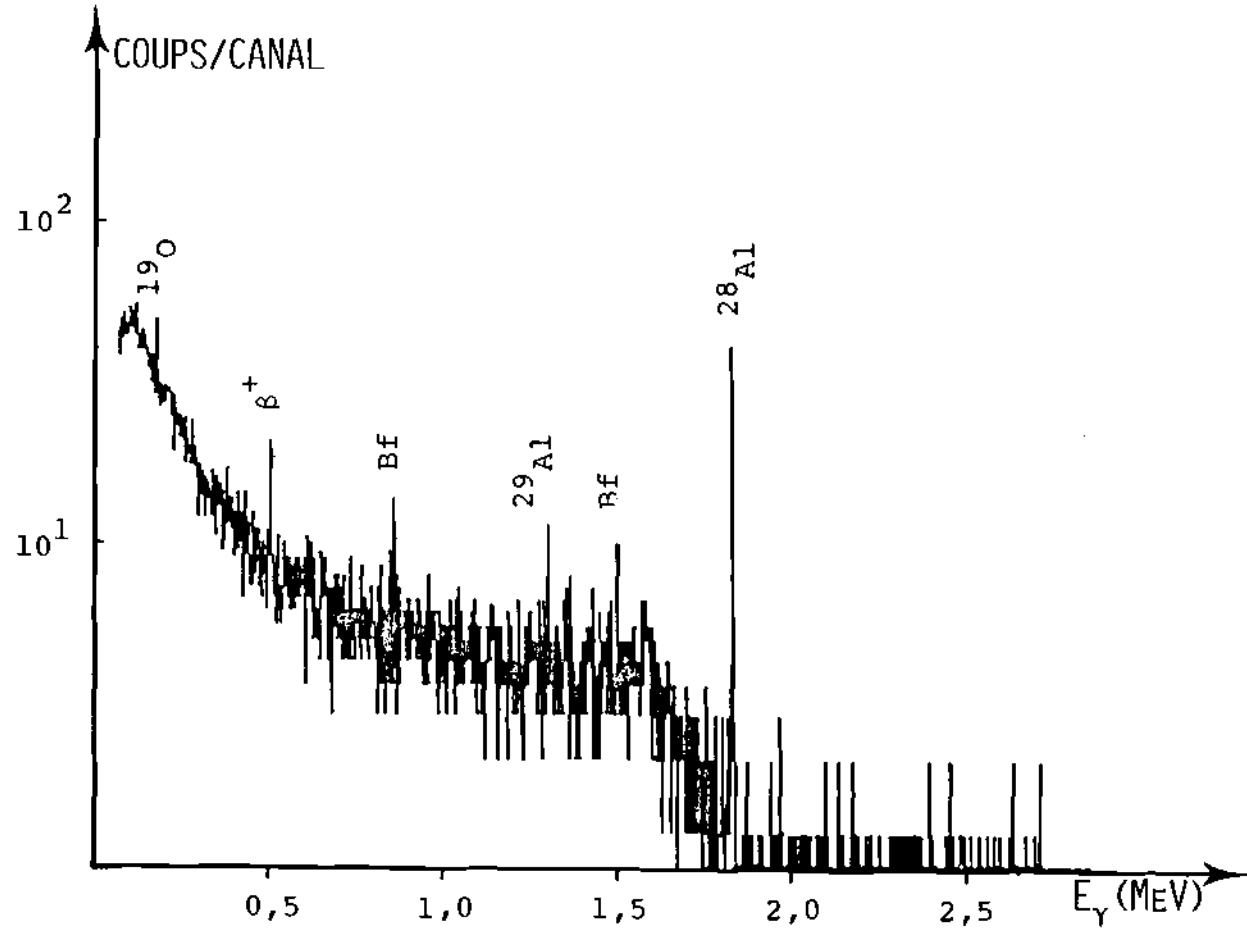


Fig. 5.4. Dosage du béryllium : spectre  $\gamma$  d'un semi-conducteur AsGa

A l'épaisseur de la couche épitaxiale correspond une perte d'énergie des ions incidents, qui peut être déterminée à l'aide de la table des parcours. Dans notre cas, l'énergie des ions  $^{18}\text{O}$ , passée de 25 MeV à 23,2 MeV, entraîne donc une perte de 1,8 MeV.

En se reportant à la courbe de taux de production (fig.4.7) de la réaction  $^9\text{Be}(^{18}\text{O},2\alpha)^{19}\text{O}$ , l'activité spécifique de la masse de béryllium correspondant à la couche épitaxiale peut être déterminée. Elle permet la comparaison directe avec l'activité de l'échantillon à analyser et aboutit à la teneur en béryllium recherchée, par la relation :

$$c_e = c_s \cdot \frac{A_{S_e}}{A_{S_s}} \cdot \frac{S_s}{S_e}$$

où  $c_e$  et  $c_s$  sont les concentrations de béryllium dans l'échantillon et l'étalon respectivement,  $A_S$  les activités spécifiques et  $S$  les facteurs de saturation.

Tableau V.4 : Concentration en béryllium dans l'échantillon semi-conducteur AsGa

Echantillon (25,4 ppm)	Teneur en béryllium (ppm)	Valeur moyenne (ppm)
1	31,0	30 ± 6
2	23,6	
3	35,1	

Le tableau V.4 présente les résultats individuels. Leur reproductibilité indique l'homogénéité de la distribution du béryllium dans la couche épitaxiale ; de plus, la valeur moyenne est en bon accord avec celle estimée par des mesures électriques.

#### 5.145 Analyses d'échantillons de l'environnement

Les échantillons, en provenance du Centre de la Commission des Communautés Européennes à Ispra, sont composés essentiellement de  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 50\%$ ),  $\text{CaO}$  (6 à 18%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5 à 15%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4 à 6%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (1 à 5%) ; le parcours des ions  $^{18}\text{O}$  de 25 MeV dans ces matériaux est compris entre  $2,99 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $3,18 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

De 4 types, correspondant à une cendre d'incinération (CW2), à une boue d'épuration (SL4), à un sédiment (S6) et à une terre (SO2), ils se présentent sous forme de poudres sèches. Ils sont façonnés en pastilles et irradiés dans un faisceau de 200 nA environ.

Un échantillon de poussières, P88, recueilli par pompage de l'air au travers d'un filtre de fibre de verre est également analysé. Fourni par l'Institut d'Hygiène Industrielle à Lausanne, il est irradié sans préparation préliminaire avec un courant de 100 nA sur cible.

La figure 5.5 présente les spectres de deux composés typiques. Le premier correspond à l'échantillon de boue d'épuration SL4. Pour les énergies  $\gamma$  supérieures à 2,5 MeV, le spectre a une allure caractéristique d'un spectre de Bremsstrahlung provenant de radionucléides émetteurs  $\beta^-$ . L'activité de la source est importante et le recours à un générateur d'impulsions pour estimer les pertes de comptage s'avère indispensable dans ce cas. Malgré ces difficultés, la raie caractéristique de  $^{19}\text{O}$  est bien visible et l'analyse s'effectue aisément.

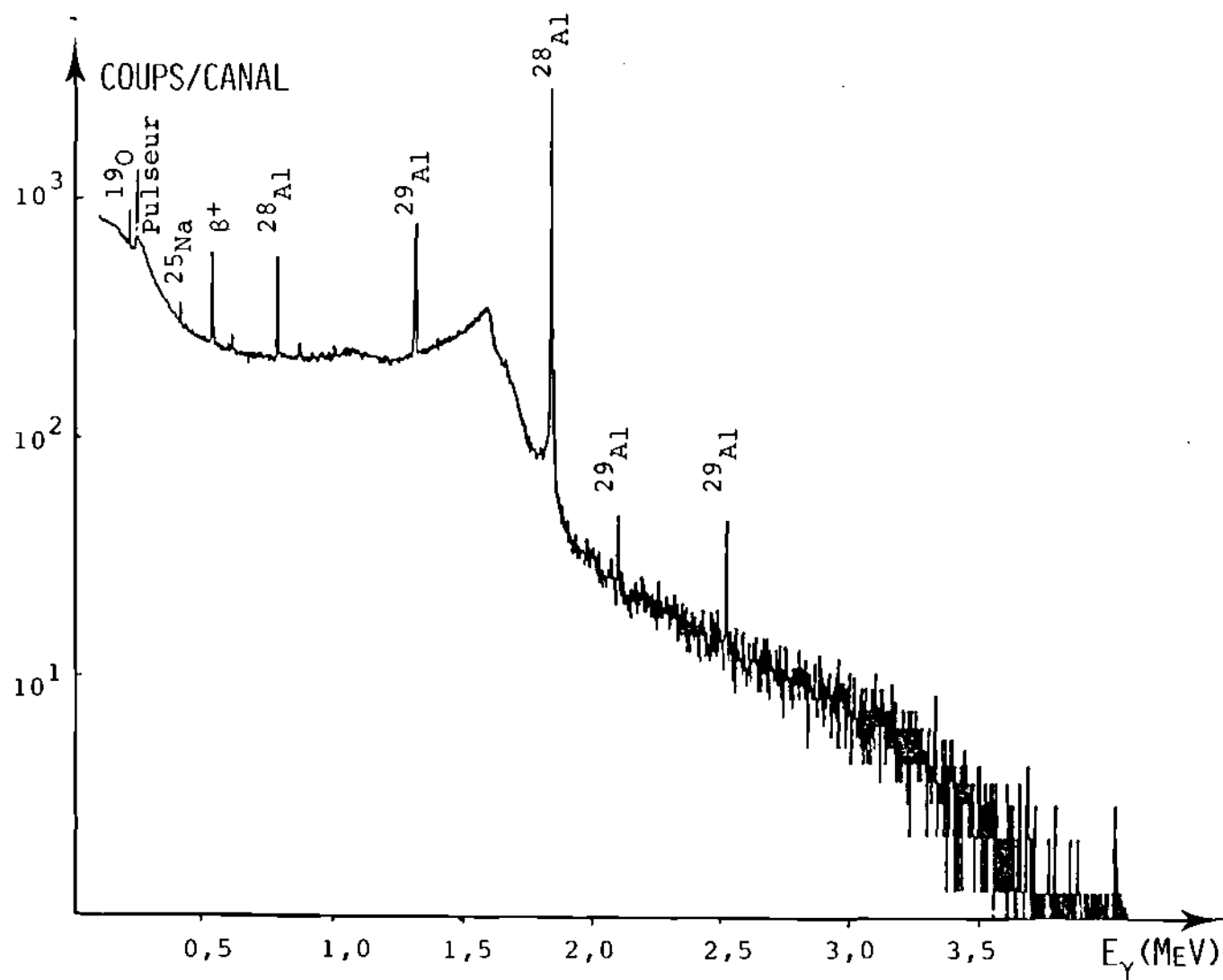


Fig. 5.5a : spectre  $\gamma$  de la boue d'épuration SL4

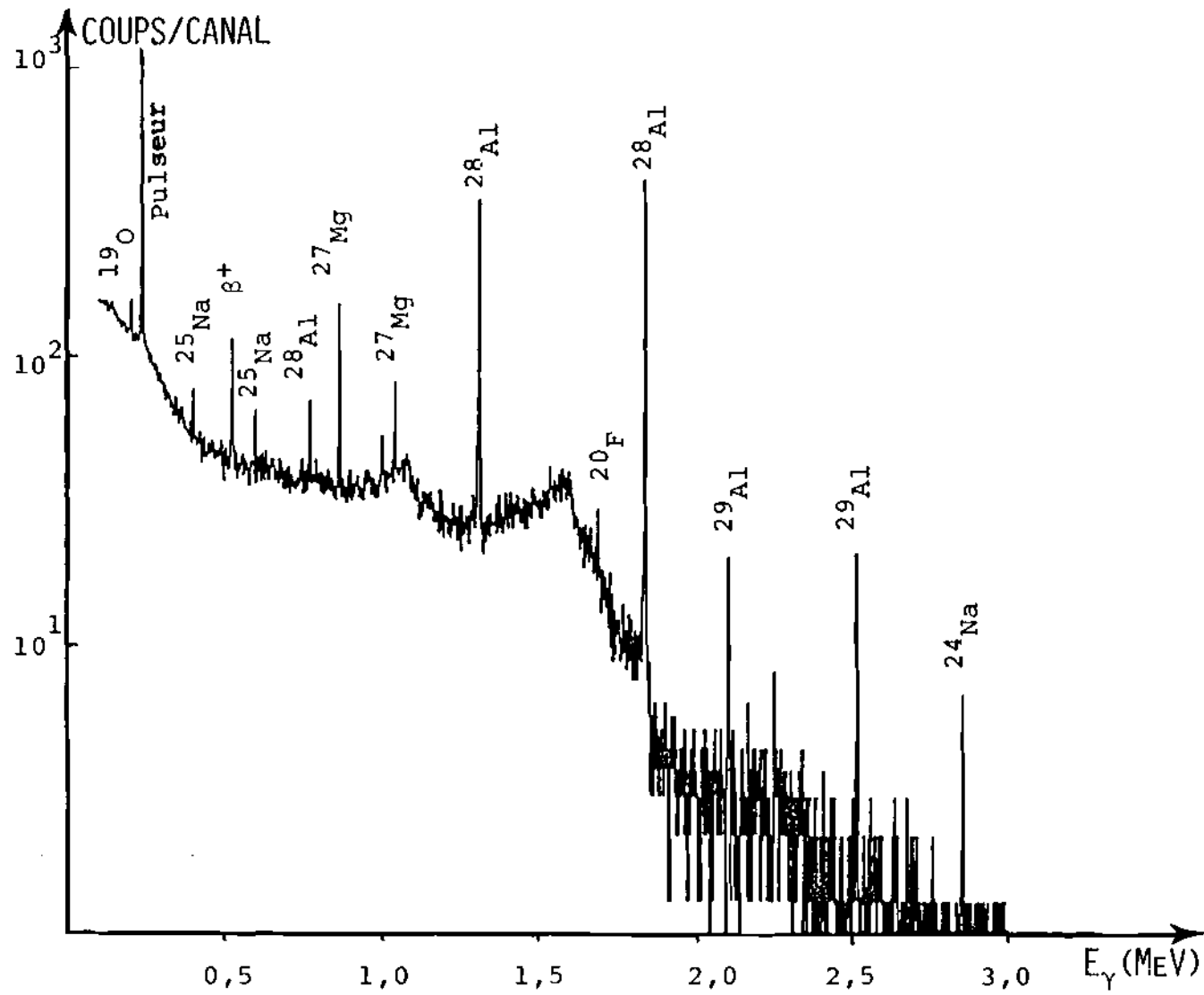


Fig. 5.5b : spectre  $\gamma$  de la poussière P88



Le dernier spectre (fig. 5.5 b) est celui de l'échantillon de poussière P88. Il ne présente pas de rayonnement de freinage et son activité est nettement plus faible. Les raies caractéristiques du  $^{27}\text{Mg}$ , de  $^{24}\text{Na}$  et de  $^{25}\text{Na}$ , provenant probablement de l'activation du bore, apparaissent.

Le  $^{20}\text{F}$  (1633 keV) provient du filtre constituant le support de l'échantillon, activé au travers de la poussière, comme le montre l'irradiation d'un échantillon du filtre propre : l'absence de la raie caractéristique de  $^{19}\text{O}$ , prouve qu'il n'y a ni béryllium ni lithium dans le support.

Le tableau V.5 donne les résultats des analyses. Dans tous les cas, les valeurs individuelles se distribuent normalement autour de la valeur moyenne. Pour les analyses de poussière P88, les calculs sont effectués selon le même principe que dans le cas de l'échantillon AsGa. Les données concernant ce dernier échantillon reportent la masse de poussière déposée pour un volume d'air filtré de  $3790\text{ m}^3$ . Ainsi la teneur en béryllium de la poussière permet de connaître la concentration de cet élément dans l'air ; le calcul aboutit à  $2,6 \pm 0,1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  ce qui correspond à la limite supérieure admissible<sup>(63)</sup>.

#### 5.146 Conclusion

L'ensemble des résultats conduit aux observations suivantes :

- a) l'application de la réaction  $^9\text{Be}(^{18}\text{O}, 2\alpha)^{19}\text{O}$  est indépendante de la nature chimique de l'échantillon et par conséquent, son utilisation peut être généralisée ;
- b) la quantité d'échantillon nécessaire à l'analyse est de l'ordre du mg et la sensibilité est bonne ;
- c) la détermination de la teneur en béryllium est non-destructive, sélective et de plus rapide.

Tableau V.5 : Concentration en béryllium dans des échantillons de l'environnement

Echantillon	Concentration (ppm)	
	valeur individuelle	moyenne pondérée
CW2	83,3	66 ± 13
	52,0	
	72,9	
	55,4	
	64,7	
SL4	577	530 ± 42
	498	
	514	
S6	153	125 ± 20
	122	
	109	
	115	
SO2	98	116 ± 16
	128	
	121	
P88	41,8	40 ± 2
	42,0	
	40,5	
	37,4	

## 5.2 Lithium

### 5.21 Rôle et importance du lithium

Découvert à la même époque que le béryllium (J. de Andrada, 1790), le lithium a été isolé en 1817 par J.A. Arfvedson. Tous ses minerais d'intérêt industriel sont des sels doubles de lithium et d'aluminium ; les principaux sont le spodumène ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ), la pétalite ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ), le lépidolithe ( $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{21}(\text{OH},\text{F})_3$ ) et l'amblygonite ( $\text{LiAl}(\text{F},\text{OH})\text{PO}_4$ ).

La première utilisation industrielle du lithium est la production d'un alliage Al-Li dont la grande résistance à la traction et la faible densité<sup>(69)</sup> en ont fait un matériau de choix dans la construction ferroviaire. Les composés de lithium entrent dans la fabrication de verres à haute résistance et de verres-céramiques<sup>(70)</sup> pour lesquels il améliore les propriétés thermiques. Le lithium est également susceptible de jouer un rôle important dans la composition des matériaux de revêtement des parois de réacteurs à fusion<sup>(19)</sup> : il modère les neutrons de 14 MeV de la réaction  $^3\text{H}(^2\text{H},\text{n})^4\text{He}$  et auto-régénère le tritium par les réactions  $^7\text{Li}(\text{n},\text{n}'\alpha)^3\text{H}$  et  $^6\text{Li}(\text{n},\alpha)^3\text{H}$ . Finalement, le lithium est utilisé comme dopant dans des matériaux semi-conducteurs tels que Ge(Li) et Si(Li) bien connus dans le domaine des mesures de rayonnements ionisants. Du point de vue biologique, le lithium est légèrement plus toxique que les autres métaux alcalins. Il est utilisé en médecine pour prévenir ou traiter des cas de dépression<sup>(69)</sup>.

### 5.22 Méthodes d'analyse

Le dosage chimique du lithium exige souvent de longues et nombreuses séparations<sup>(71)</sup>. Le thorin donne avec le lithium une coloration orangée qui permet le dosage colorimétrique<sup>(72)</sup>.

Pour des quantités de lithium inférieures à 10 µg, la seule méthode classique utilisable est la spectrométrie de flamme<sup>(73)</sup> ; cependant, dans ce cas, les effets de matrices ne sont pas négligeables et des éléments comme le sodium ou le magnésium peuvent interférer.

Le dosage du lithium par des méthodes nucléaires n'est pas facile. La réaction  ${}^7\text{Li}(n,\gamma){}^8\text{Li}$  conduit à un radionucléide de très courte période (0,84s), émetteur  $\beta^-$ . En utilisant un dispositif de transfert rapide des échantillons de la position d'irradiation à la position de comptage, la limite de détection par effet Cerenkov est de 80 ng au mieux<sup>(74)</sup>. La réaction  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$  est également décrite dans la littérature<sup>(75)</sup>. Cette méthode manque elle aussi de sélectivité, le tritium pouvant être produit par la réaction  ${}^{10}\text{B}(n,2\alpha){}^3\text{H}$ ; de plus, le dosage est basé sur la réaction avec  ${}^6\text{Li}$  dont l'abondance isotopique est faible. La méthode basée sur la mesure de l'activité de  ${}^7\text{Be}$  créé par les réactions  ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ ,  ${}^6\text{Li}(d,n){}^7\text{Be}$  et  ${}^7\text{Li}(d,2n){}^7\text{Be}$  conduit à des limites de sensibilité calculées voisines de 100 ppb<sup>(56)</sup> ; cependant, le carbone, l'oxygène, l'azote, l'aluminium et surtout le béryllium et le bore sont des éléments interférants et souvent, l'analyse est destructive. Le lithium est également dosé à l'aide de la réaction quasi-prompte  ${}^7\text{Li}(d,p){}^8\text{Li}$  ; un dispositif de mesure des  $\beta^-$  de haute énergie est nécessaire et dans certains cas (par exemple  $\text{Ca} \longrightarrow {}^{41}\text{Sc}$  et  ${}^{39}\text{Ca}$ ) les absorbeurs épais sont utilisés, ce qui affecte la sensibilité, mais la limite de détection est de 6 ppm<sup>(76)</sup>. Des analyses par spectrométrie  $\gamma$  sous irradiation, avec des particules  $\alpha$  de 3,5 MeV, conduisent à une limite de détection voisine de 1 ppm dans un échantillon de niobium<sup>(77)</sup>. Enfin, l'activation aux ions lourds  ${}^{14}\text{N}$  de 14 MeV conduit à une limite de détection de 300 ppb<sup>(27)</sup>, mais le béryllium constitue une interférence nucléaire importante.

### 5.23 Conditions expérimentales

Bien que plus sensible avec un faisceau d'ions  $^{18}\text{O}^{5+}$  de 35 MeV, les dosages de traces de lithium sont effectués à 25 MeV de manière à opérer une analyse simultanée de béryllium et de lithium. Pour les mêmes raisons, les valeurs des paramètres du cycle irradiation-transport-comptage sont maintenues :

- durée d'irradiation,  $t_i = 60\text{s}$
- délai,  $t_D = 10\text{s}$
- durée de comptage,  $\Delta t = 30\text{s}$
- durée d'intégration : 30s ( $\tau = 50\text{s}$ )
- durée du cycle,  $t_C = 150\text{s}$
- et nombre de cycles,  $k = 10$

Le calcul des concentrations de lithium, basé sur le nombre total de coups enregistrés dans la raie de 1633 keV du  $^{20}\text{F}$ , est effectué comme dans le cas du béryllium. A nouveau, les étalons sont irradiés dans des conditions exactement semblables à celles des échantillons de manière à simplifier les calculs.

### 5.24 Résultats

#### 5.241 Courbe d'étalonnage

Pour établir la droite d'étalonnage, les étalons sont préparés comme précédemment par mélange de cellulose avec une solution de concentration certifiée (Titrisol LiCl, Merck AG, Darmstadt). Ils présentent des teneurs en lithium comprises entre 500 et 6000 ppm.

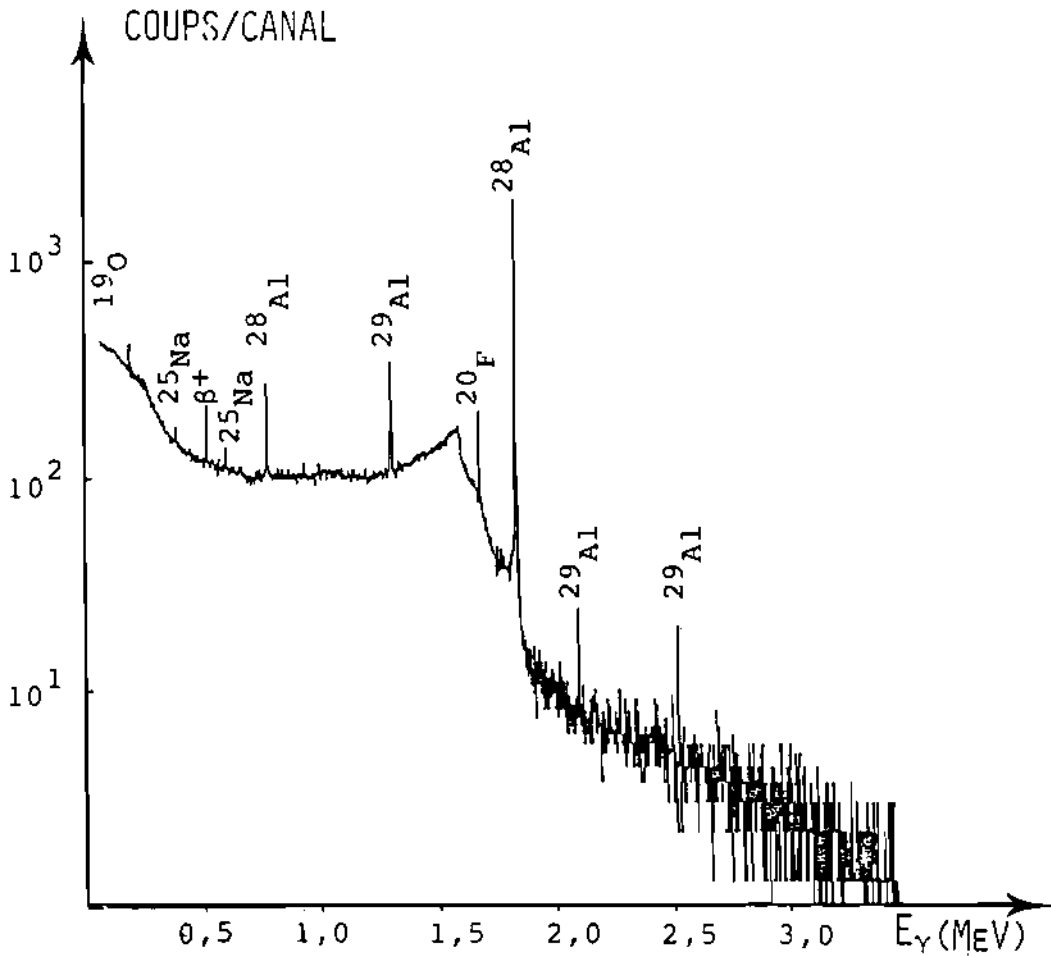


Fig. 5.6 : Spectre  $\gamma$  d'un étalon de lithium (3000 ppm Li)

La figure 5.6 montre le spectre typique d'un étalon contenant 3000 ppm de lithium. La grande concentration en carbone et oxygène est responsable de la forte activation de la matrice en  $^{28}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Al}$ , qui ne gêne toutefois pas la détection du pic d'intérêt. Le lithium produit non seulement le  $^{20}\text{F}$  (1633 keV) mais également le  $^{19}\text{O}$  (197 keV).

L'homogénéité des étalons est vérifiée par irradiation de 5 échantillons (3000 ppm Li) provenant d'une même préparation ; l'écart-type sur la moyenne de ces valeurs est de 6,3%. De plus, ce fait prouve la reproductibilité de la technique. Les valeurs d'activité spécifique correspondant à diverses concentrations de lithium, reportées dans le tableau V.6,

conduisent à l'équation de la droite d'étalonnage :

$$A_S = 4,58 \cdot 10^{-10} [\text{Li}] - 9,23 \cdot 10^{-8}$$

où  $[\text{Li}]$  est exprimée en ppm massique. Le facteur de corrélation est de 0,989 pour un intervalle de confiance de 0,99.

Tableau V.6 . Dosage du lithium :  $A_S(^{20}\text{F}) = f([\text{Li}])$

Concentration Li (ppm)	Activité spécifique ( $10^6 \text{ ion}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )
500	0,22 $\pm$ 0,03
1000	0,43 $\pm$ 0,06
3000	1,21 $\pm$ 0,08
6000	2,80 $\pm$ 0,30

5.242 Analyses des étalons NBS-SRM 77a, USGS-G2  
et USGS-AGV1

L'analyse de ces échantillons permet de confirmer la validité de la méthode et de s'assurer de son application dans des conditions sévères. Le tableau V.7 fournit la composition de ces étalons en éléments majeurs et le parcours des ions  $^{18}\text{O}^{4+}$  de 25 MeV dans ces matrices. Ces échantillons minéraux issus de roches (USGS) et de céramique calcinée à 1400°C (NBS) se présentent sous forme pulvérulente ; pour leur irradiation, ils sont pressés en pastilles. Les masses analysées sont comprises entre 1,54 mg et 1,57 mg.

Tableau V.7 : Composition des étalons, en pour-cent

Composés	USGS-G2	USGS-AGV1	NBS-SRM 77a
SiO <sub>2</sub>	69,11	59,00	35,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,40	17,25	60,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,08	4,51	1,0
FeO	1,45	2,05	
MgO	0,76	1,53	0,38
CaO	1,94	4,90	0,05
Na <sub>2</sub> O	4,07	4,26	0,04
K <sub>2</sub> O	4,51	2,89	0,09
TiO <sub>2</sub>	0,50	1,04	2,66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,49	0,09
R (mg·cm <sup>-2</sup> )	3,12	3,14	3,08

Les spectres de ces trois matériaux ne diffèrent pas essentiellement l'un de l'autre, les compositions étant semblables. La figure 5.7 montre le spectre du NBS-SRM 77a dont la teneur certifiée est de 117 ± 23 ppm Li.

Les résultats du dosage sont rassemblés dans le tableau V.8. Pour les deux premiers étalons, les concentrations obtenues sont en bon accord avec les teneurs indiquées ; la distribution des valeurs individuelles autour de la moyenne est normale. Dans le troisième cas, le résultat est plus élevé mais reste du même ordre de grandeur que la valeur donnée dans la littérature, par ailleurs non certifiée.



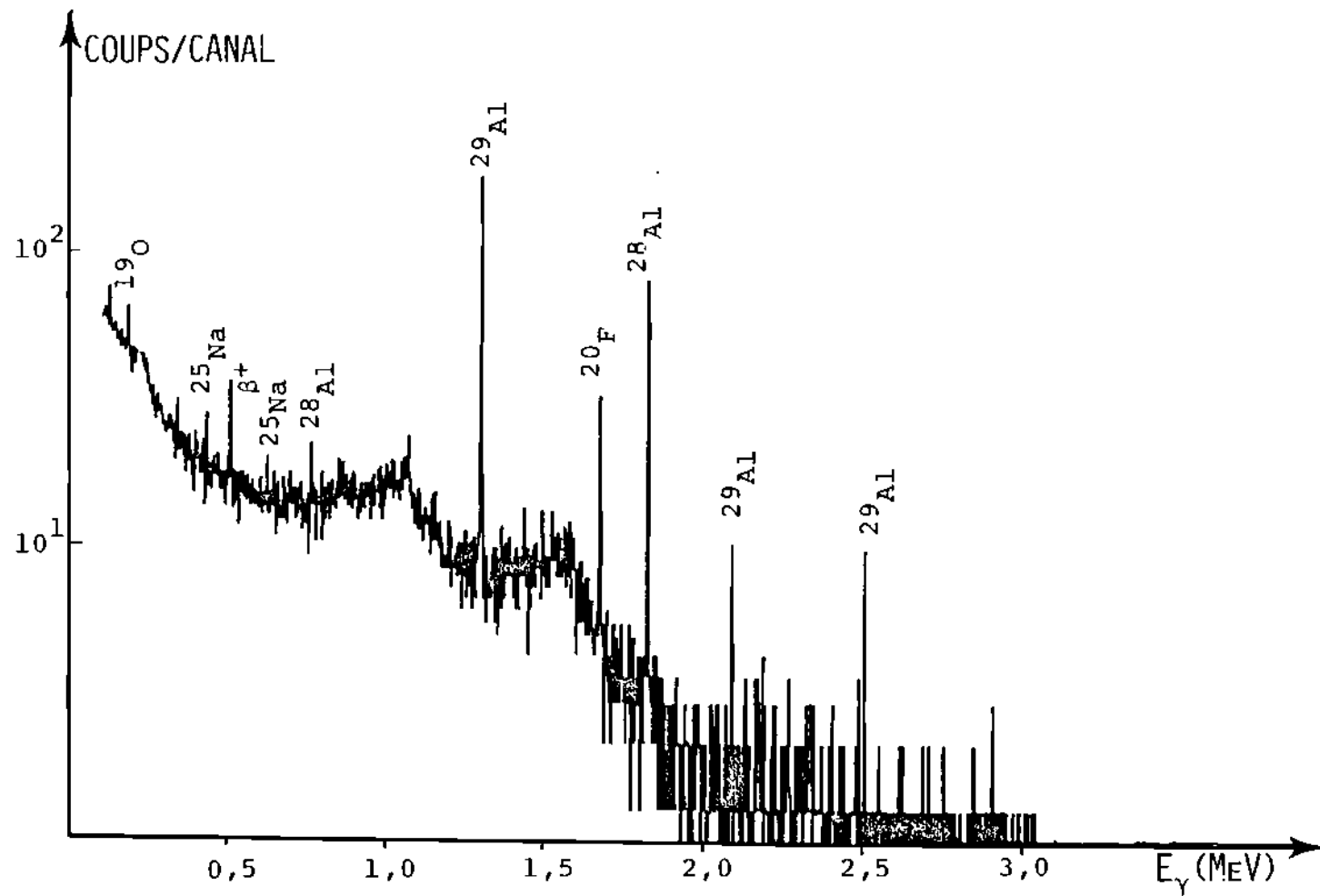


Fig. 5.7 : spectre  $\gamma$  de céramique calcinée NBS-SRM 77a

Tableau V.8 : Concentration en lithium des étalons

USGS-G2, USGS-AGV1 et NBS-SRM 77a

Etalon	Concentration (ppm)		
	certifiée ou moyenne*	calculée	
		valeur individuelle	moyenne pondérée
NBS-SRM 77a	117 ± 23	95,7	112 ± 14
		112,6	
		129,6	
		110,0	
		95,7	
		126,1	
USGS-G2	34,8*	39,9	37 ± 5
		30,2	
		40,8	
		35,5	
USGS-AGV1	12*	17,1	18 ± 2
		17,5	
		20,7	

Ainsi, la preuve de l'applicabilité de la méthode décrite au dosage de traces de lithium est apportée.

### 5.3 Dosage simultané de béryllium et lithium

Pour tester la possibilité d'appliquer la méthode d'activation cyclique au dosage simultané de traces de béryllium et de lithium, deux échantillons de verre provenant du National Bureau of Standard à Washington ont été choisis.

Spécialement produits pour faciliter le développement de méthodes d'analyse de traces élémentaires, la matrice de verre (72% SiO<sub>2</sub>, 12% CaO, 14% Na<sub>2</sub>O et 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est dopée avec 61 éléments dont la concentration nominale individuelle est de 50 ppm (NBS-SRM 612) et de 500 ppm (NBS-SRM 610). Le matériau est produit sous forme de barreau de 1 à 2 cm de diamètre puis découpé en disques de 3 mm d'épaisseur.

Avant irradiation, les échantillons sont nettoyés à l'alcool et à l'acide nitrique 10% pour éliminer la contamination superficielle. Le parcours des ions <sup>18</sup>O<sup>4+</sup> de 25 MeV dans ce verre, calculé par la relation de Bragg, est de 3,12 mg·cm<sup>-2</sup>. Les concentrations en béryllium et en lithium ne sont pas certifiées, mais le tableau V.9 présente des valeurs tirées de la littérature.

Tableau V.9 : Concentration en Be et Li dans les verres NBS

Echantillon	Concentration (ppm)		Réf.
	Li	Be	
NBS-SRM 612 (50 ppm)	38 ± 4	-	(76)
		31 ± 7	(27)
	44 ± 8		(26)
NBS-SRM 610 (500 ppm)		450 ± 50	(27)
	350 ± 11		(76)
	354 ± 27		(26)

La figure 5.8 présente un ensemble de dix spectres de l'étalon NBS-612. Le courant reçu par la cible, dans les conditions d'analyse habituelles, est 200 nA. A nouveau, la production de radioisotopes d'aluminium, est due à la présence de l'oxygène dans l'échantillon. Les spectres montrent une évolution conséquente des raies  $\gamma$  à 197 keV de  $^{19}\text{O}$  et 1633 keV du  $^{20}\text{F}$ , entre le premier et le dixième cycle de comptage. De ce fait, en considérant le nombre total de coups accumulés, la précision est de 2,9% et 6,5% pour  $^{19}\text{O}$  et  $^{20}\text{F}$  respectivement.

Les concentrations individuelles obtenues pour le béryllium et le lithium, sont présentées au tableau V.10. Les valeurs moyennes tiennent compte de l'interférence du lithium (3%) dans le cas du dosage de béryllium, et de celle du bore (2,5%) pour la détermination du lithium.

La possibilité d'un dosage simultané de béryllium et de lithium dans les étalons de verre NBS-SRM 612 et 610 est ainsi mise en évidence. La détermination de ces éléments est en bon accord avec les valeurs tirées de la littérature (tableau V.9). Les erreurs trouvées sont de 8% et de 6% pour le lithium et le béryllium respectivement dans le cas du NBS-612, de 6% et de 13% dans le cas du NBS-610.

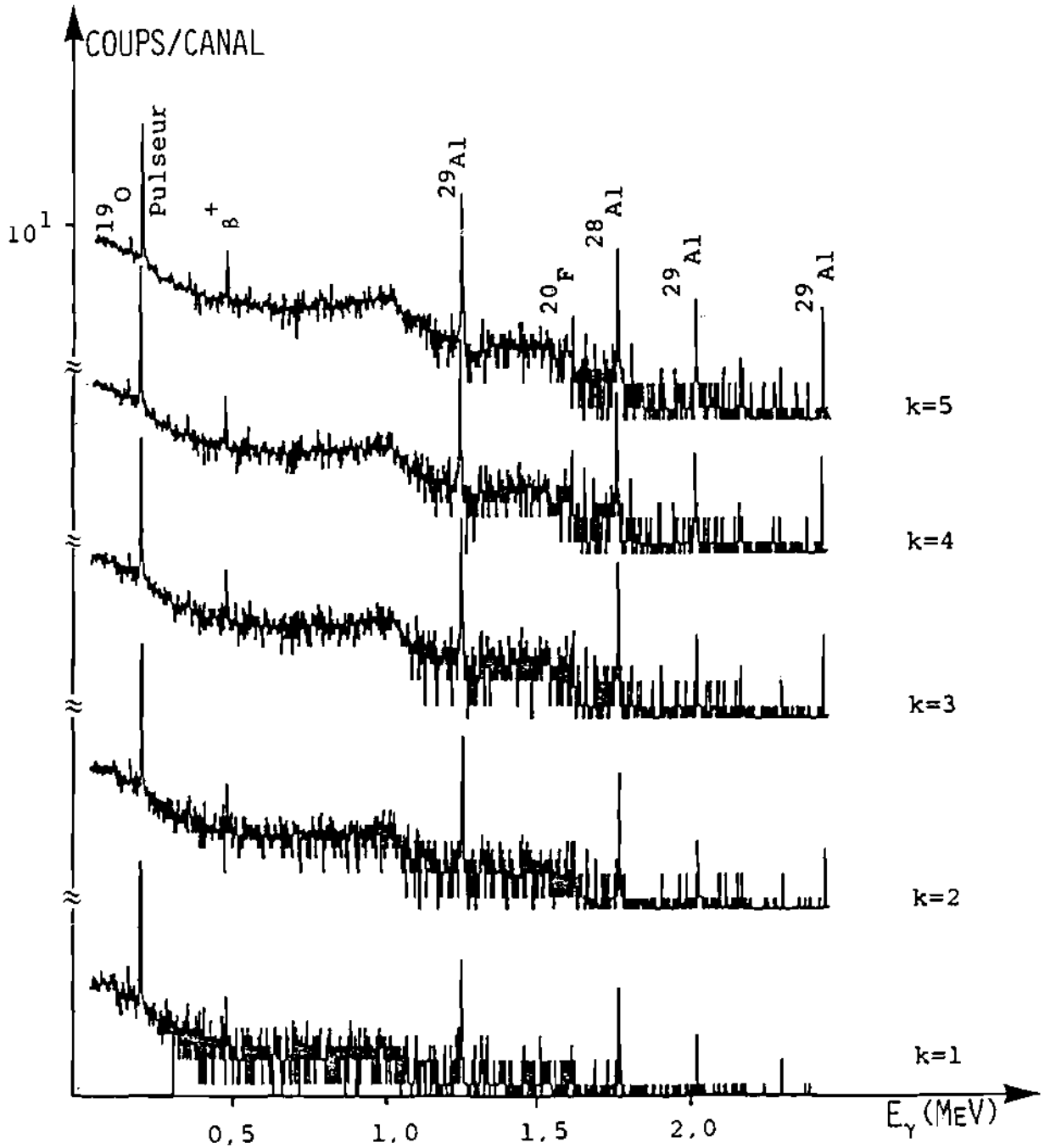


Fig. 5.8 : Dosage simultané de béryllium et de lithium, ensemble de spectres  $\gamma$  obtenus par irradiation cyclique du verre NBS-SRM 612 (50ppm)

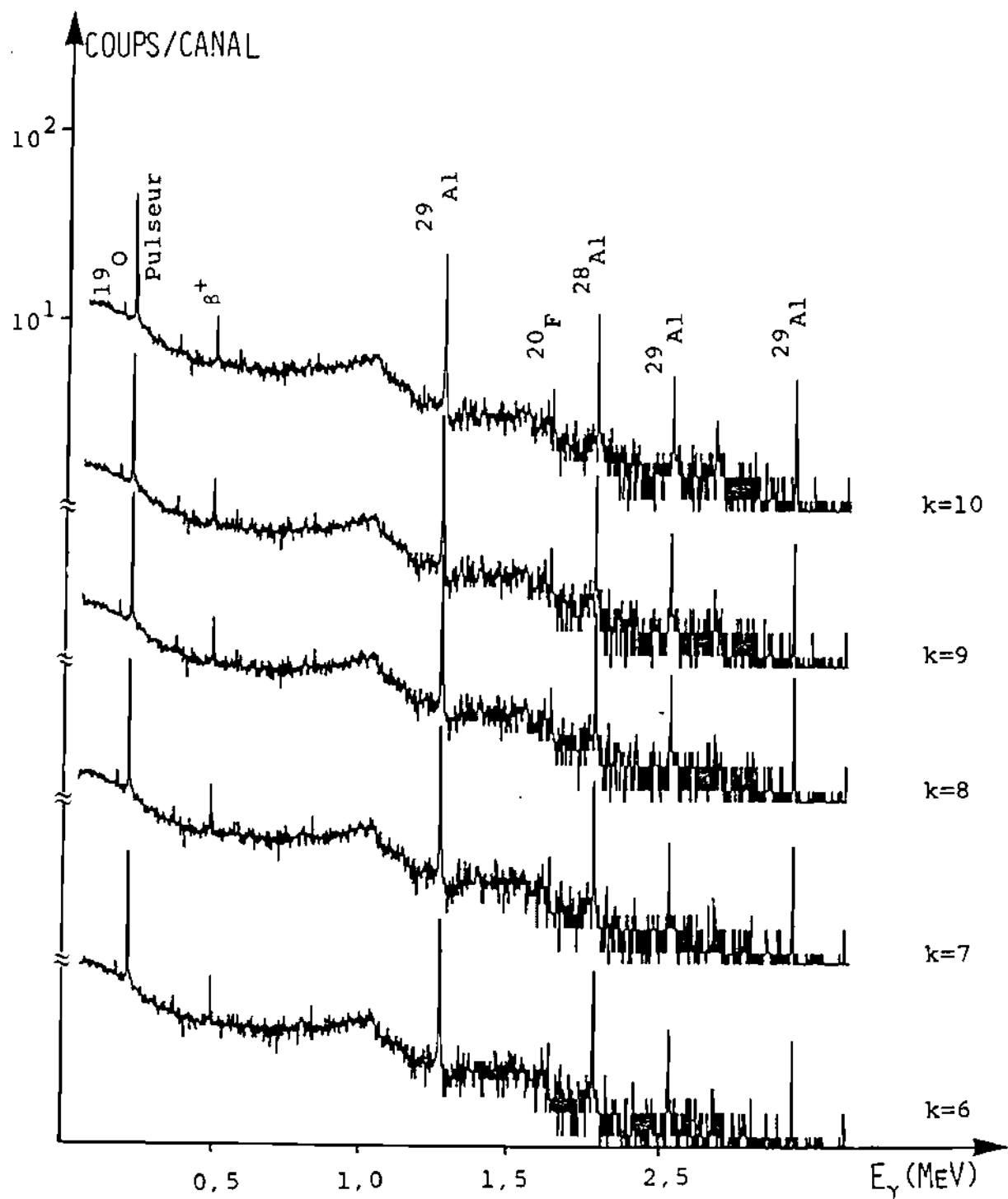


Fig. 5.8 suite : spectres du verre NBS-SRM 612

Tableau V.10 : Concentration en béryllium et lithium dans  
les verres NBS-SRM 610 et 612

Echantillon	Concentration (ppm)			
	calculée		moyenne pondérée	
	Li	Be	Li	Be
NBS-SRM 610 (500 ppm)	348	540		
	338	450		
	361	480		
	377	540		
	378	389	360 ± 20	480 ± 60
NBS-SRM 612 (50 ppm)	41,3 ± 2,7	50,8 ± 1,7		
	42,2 ± 2,9	51,0 ± 1,6		
	40,6 ± 2,8	51,5 ± 1,5		
	44,6 ± 3,1	51,8 ± 1,6		
	40,7 ± 2,8	50,0 ± 1,5	42 ± 3	51 ± 3

## CONCLUSION

Pour les technologies de pointe telles que l'aéronautique, l'énergie nucléaire et solaire, et la microélectrique notamment, l'élaboration et l'étude de nouveaux matériaux nécessite le contrôle rapide de leur préparation et de leur pureté. La méthode d'activation aux ions  $^{18}\text{O}$ , décrite dans ce travail, pour la détermination de traces de lithium et de béryllium apporte une contribution certaine dans cette perspective.

En effet, le dosage simultané de ces deux éléments légers est possible comme l'a montré l'analyse des échantillons de verre provenant du National Bureau of Standards à Washington. Malgré la multitude des éléments dopants, la méthode a démontré sa sélectivité et sa sensibilité.

Par l'utilisation d'un procédé cyclique, la précision des déterminations est augmentée et atteint 10% à 15% pour des teneurs inférieures à 100 ppm. Enfin, les analyses sont non-destructives et rapides.

Ces traits caractéristiques de la méthode permettent d'envisager son application à des domaines très diversifiés, en particulier dans les sciences de l'environnement pour lesquelles des dosages rapides, sélectifs et sensibles d'éléments toxiques sont nécessaires.





## BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. BLANC, Physique Nucléaire, 2<sup>e</sup> Edition, Masson, Paris (1980).
- (2) A.H. WAPSTRA, K. BOS, Nucl. Data Tables 19 (1977) 185.
- (3) C. BARROS-LEITE, E.A. SCHWEIKERT, J. Radioanal. Chem. 53 (1979) 181.
- (4) H. BICHSEL, Radiation Dosimetry, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol. I, Academic Press, New York (1981).
- (5) D. SOETE, R. GIJBELS, J. HOSTE, Neutron Activation Analysis, Intersci. Publ., Wiley & sons, New York (1972).
- (6) M. VALLADON, Thèse Docteur-Ing., Orléans (1980).
- (7) E. RICCI, R.L. HAHN, Anal. Chem. 39 (1967) 794.
- (8) D.J. SILVESTER, K. SVOBODA, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 22 (1971) 269.
- (9) N.N. KRASNOV, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 25 (1974) 223.
- (10) Ph. ALBERT, G. CHAUDRON, P. SUE, Bull. Soc. Chim. 20 C (1953) 97.
- (11) Ch. ENGELMANN, J. Radioanal. Chem. 6 (1970) 235.
- (12) K. ISHII, M. VALLADON, J.L. DEBRUN, Nucl. Instr. Meth. 150 (1978) 213.
- (13) E. RICCI, R.L. HAHN, Anal. Chem. 37 (1965) 742.
- (14) L.C. NORTHCLIFFE, R.F. SCHILLING, Nucl. Data Tables A7 (1970) 213.
- (15) P. DEBEFVE, Thèse EPF-Lausanne, n<sup>o</sup> 384 (1980).
- (16) E.A. SCHWEIKERT, Anal. Chem. 52 (1980) 827A.
- (17) G.H. MORRISON, Trace Analysis Physical Methods, Intersci. Publ., Wiley & sons, New York (1965).
- (18) Ph. ALBERT, Analyse par Radioactivation, Gauthier-Villars, Paris (1964).

- (19) A.E. PROFIO, Radiation Shielding and Dosimetry, Intersci. Publ. Wiley & sons, New York (1979).
- (20) V. VALKONIC, Trace Element Analysis, Taylor & Francis Ltd, London (1975).
- (21) G. DECONNINCK, G. DEMORTIER, F. BODARD, Chemical Analysis by Charged Particle Bombardment, AKADEMIAIKIADO, Budapest (1972).
- (22) J.R. MCGINLEY, E.A. SCHWEIKERT, Anal. Chem. 48 (1976) 429.
- (23) J.R. MCGINLEY, L. ZIKOVSKY, E.A. SCHWEIKERT, J. Radioanal. Chem. 37 (1977) 275.
- (24) L. ZIKOVSKY, PhD Dissertation, Texas A&M University (1977).
- (25) B.D. LASS, PhD Dissertation, Texas A&M University (1981).
- (26) B.D. LASS, N.G. ROCHE, A.O. SANNI, J.F. OJO, E.A. SCHWEIKERT, J. Radioanal. Chem. 70 (1982) 251.
- (27) B.D. LASS, C. FRIEDLI, E.A. SCHWEIKERT, J. Radioanal. Chem. 57 (1980) 481.
- (28) M. ROUSSEAU, Th. DIACO, C. FRIEDLI, P. LERCH, Analysis 13 (1985) 176.
- (29) M. ROUSSEAU, Thèse EPF-Lausanne, n<sup>o</sup> 517 (1984).
- (30) C. FRIEDLI, E.A. SCHWEIKERT, TAMU Cyclotron Institute Progress in Research (1985) 72.
- (31) M. ROUSSEAU, C. FRIEDLI, P. LERCH, J. Radioanal. Chem. 64 (1981) 245.
- (32) M. ROUSSEAU, C. FRIEDLI, P. LERCH, Anal. Chem. 56 (1984) 2854.
- (33) C. FRIEDLI, E.A. SCHWEIKERT, P. LERCH, J. Radioanal. Nucl. Chem. 90 (1985) 349.
- (34) C. FRIEDLI, B.D. LASS, E.A. SCHWEIKERT, J. Radioanal. Chem. 54 (1979) 281.
- (35) H.A. ROTH, J.E. CHRISTIANSSON, J. DUBOIS, Nucl. Phys. A343 (1980) 148.
- (36) W.R. FALK, U. MATTER, A. HUBER, R.W. BENJAMIN, P. MARMIER, Nucl. Phys. A117 (1968) 353.

- (37) W.R. FALK, A. HUBER, U. MATTER, R.W. BENJAMIN, P. MARMIER, Nucl. Phys. A140 (1970) 548.
- (38) R.M. FREEMANN, F. HAAS, Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 927.
- (39) E. JUNOD, Rapport CEA, R 2980, Vol. I (1966) 3.
- (40) M. WIERNIK, S. AMIEL, J. Radioanal. Chem. 3 (1969) 245.
- (41) J. CRANCON, G. FIAT, J.P. PERVES, B. ZABE, L. LECOLLETER, J.J. PRUD'HOMME, Nucl. Instr. Meth. 177 (1980) 399.
- (42) M. WIERNIK, S. AMIEL, J. Radioanal. Chem. 3 (1969) 393.
- (43) V.P. GUINN, L. NAKAZAWA DAHLGREN, J.C. LESLIE, J. Radioanal. Nucl. Chem. 84 (1984) 103.
- (44) K.N. DESILVA, A. CHATT, J. Trace Microprobe Tech. 1 (1983) 307.
- (45) W.W. GIVENS, W.R. MILLS, R.L. CALDWELL, Nucl. Instr. Meth. 80 (1970) 95.
- (46) A. GOLANSKI, Rapport CEA, R 3694 (1969) 12.
- (47) M. COLIN, C. FRIEDLI, P. LERCH, J. Radioanal. Nucl. Chem. 84 (1984) 355.
- (48) CEA, Statistique Appliquée à l'Exploitation des Mesures, Tome II, Masson, Paris (1970).
- (49) J.J. SAMUELI, J. PIGNERET, A. SARRAZIN, Instrumentation Electronique en Physique Nucléaire, Masson, Paris (1968).
- (50) J.Y. GOUMAZ, C. DURAND, T. OTTIN, Programme FIDES, LTA-GRH Report 14B, EPF-Lausanne (1983).
- (51) S.L. STERLINSKI, Nucl. Instr. Meth. 42 (1966) 219.
- (52) V.C. ROGERS, Anal. Chem. 42 (1970) 807.
- (53) L.A. CURRIE, Anal. Chem. 40 (1968) 586.
- (54) P. GOETHALS, C. VANDECASTEELE, J. HOSTE, dans Analysis of Non-Metals in Metals, G. Kraft éd., de Gruyter, Berlin (1980) 259.
- (55) R. MORTIER, C. VANDECASTEELE, J. HOSTE, dans Analysis of Non-Metals in Metals, G. Kraft éd., de Gruyter, Berlin (1980) 267.
- (56) S.S. CHATURVEDULA, R. CALETKA, V. KRIVAN, Anal. Chem. 53 (1981) 765.

- (57) E.P. BERTIN, Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York (1978) 8.
- (58) H. MURAIL, *Métallurgie* 17 (1977) 3.
- (59) Handbook of Environmental Chemistry, O. Hutzinger éd., Vol. 3B, Springer Verlag, Berlin (1980).
- (60) K. MASU, S. NAKATSUKA, M. KONAGAI, K. TAKAHASHI, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1263.
- (61) K.V. VAIDYANATHAN, C.L. ANDERSON, H.L. DUNLAP, D.E. HOLMES, *Nucl. Instr. Meth.* 182/183 (1981) 631.
- (62) K. PLOOG, A. FISCHER, H. KUNZEL, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 400.
- (63) D.A. EVEREST, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C. Bailar et al. éd., Pergamon Press, Oxford (1973) 531.
- (64) L.E. SMYTHE, R.N. WHITTEN, *Analyst* 86 (1961) 83.
- (65) M.H. FLETCHER, *Anal. Chem.* 37 (1965) 550.
- (66) A.M. GAUDIN, J.H. PANNELL, *Anal. Chem.* 23 (1951) 1261.
- (67) Ch. ENGELMANN, *J. Radioanal. Chem.* 7 (1971) 89.
- (68) M. COLIN, C. FRIEDLI, P. LERCH, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* B10/11 (1985) 1062.
- (69) W.A. HART, O.F. BEUMEL Jr., in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C. Bailar et al. éd., Pergamon Press, Oxford (1973) 339.
- (70) H.M. GARFINKEL, *Glass Ind.* 50 (1969) 28.
- (71) R.G. WETERBURY, E.H. Van KOOTEN, B. MOROSIN, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1627.
- (72) P.F. THOMASSON, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1527.
- (73) W.H. EVANS, J.I. READ, *Analyst* 110 (1985) 619
- (74) H.R. LUKENS, *J. Radioanal. Chem.* 1 (1968) 349.
- (75) W.A. SEDLACEK, V.A. RYAN, *Anal. Chem.* 40 (1968) 678.
- (76) J.R. MCGINLEY, E.A. SCHWEIKERT, *Anal. Chem.* 47 (1975) 2403.
- (77) B. BORDERIE, J.L. PINAULT, J.N. PARRANDON, *Analisis* 5 (1977) 280.

