

UNIVERSITE DE MONTREAL

DETERMINATION DES ELEMENTS TRACES
PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE PSEUDO-CYCLIQUE
AUTOMATISEE

par

Semaan HOBEIKA

INSTITUT DE GENIE ENERGETIQUE

ECOLE POLYTECHNIQUE

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION
DE GRADE DE MAITRE ES SCIENCES APPLIQUEES (M.Sc.A.)

Mars 1989

: Semaan Hobeika 1989

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-58180-8

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

DETERMINATION DES ELEMENTS TRACES
PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE PSEUDO-CYCLIQUE
AUTOMATISEE

Présenté par : Semaan Hobeika

en vue de l'obtention du grade de : M.Sc.A.

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. Altan Tapuccu D.Sc.A., président

M. Jean Boisvert Ph.D.

M. Gregory Kennedy Ph.D.

SOMMAIRE

Nous décrivons dans ce mémoire l'implantation de la technique d'activation neutronique pseudo-cyclique au laboratoire de l'Institut de Génie Energétique.

Le but du présent travail est d'expliquer la raison d'être du projet en détaillant l'avantage de l'application d'une telle procédure de travail et de décrire en détail le système pneumatique installé et les composantes de contrôle de la circulation des échantillons.

En utilisant des roches comme substances à analyser, la performance du système et la facilité de la technique sont analysées. Les programmes d'ordinateur pour la gestion et l'analyse des spectres sont décrits et les données sont présentées vers la fin et sont accompagnées d'une discussion.

Nous espérons que la baisse des limites de détection des éléments traces obtenue encourage les futurs utilisateurs du réacteur SLOWPOKE à adopter la technique.

ABSTRACT

This work describes the implementation of the pseudo-cyclic neutron activation analysis technique at the "Institut de Génie Energétique" of Ecole Polytechnique.

The objectives of the project are discussed and the advantages of the technique are explained in detail. The work also describes the pneumatic system constructed and its sample circulation control modules.

The performance of the system and the usefulness of the technique are demonstrated by analysing standard rock samples. The codes used for the collection and analysis of the spectra are also presented. The results of the analysis, followed by a discussion, appear towards the end of the work.

Detection limits were lowered significantly for some elements. Future users of the SLOWPOKE reactor are encouraged to adopt this technique.

REMERCIEMENTS

L'auteur de ce mémoire tient à remercier le Dr. G. Kennedy, directeur du présent projet pour avoir accepté de diriger son travail et de lui avoir apporté un support continu tout le long du projet. L'auteur remercie aussi les techniciens du laboratoire, M. F. Champagne, M. J.C. Juneau et M. R. Desjardins pour l'avoir aidé à préparer le montage expérimental.

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE.....	iv
ABSTRACT.....	v
REMERCIEMENTS.....	vi
TABLE DES MATIERES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES FIGURES.....	xi
 INTRODUCTION.....	 1
 1. L'ANALYSE PAR ACTIVATION.....	 4
1.1 GENERALITE.....	4
1.2 TYPES DE REACTIONS D'INTERET.....	5
1.3 L'ACTIVATION NEUTRONIQUE.....	7
1.3.1 IRRADIATION.....	8
1.3.2 DETECTION.....	9
1.3.2.1 Positionnement.....	9
1.3.2.2 Comtage.....	9
1.3.3 SPECTRES.....	12
1.4 LE REACTEUR SLOWPOKE.....	13
1.4.1 PARAMETRES GENERAUX.....	13

1.4.2	SPECTRE ENERGETIQUE DES NEUTRONS.....	13
1.4.3	SYSTEMES PERIPHERIQUES.....	15
1.5	L'ANALYSE TRADITIONNELLE.....	16
1.5.1	APERCU.....	16
1.5.2	LA METHODE SEMIE-ABSOLUE.....	16
1.5.3	LES LIMITATIONS.....	18
2.	LES DEMI-VIES COURTES ET L'ACTIVATION CYCLIQUE.....	21
2.1	LES PERIODES COURTES.....	21
2.2	EQUIPEMENTS.....	24
2.3	L'ACTIVATION CYCLIQUE.....	25
2.3.1	L'INTERET.....	25
2.3.2	LA METHODE.....	26
2.4	L'ACTIVATION PSEUDO-CYCLIQUE.....	32
2.4.1	DEFINITION.....	32
2.4.2	LES AVANTAGES.....	33
2.4.3	DIMINUTION DES ERREURS.....	41
3.	DESCRIPTION ET OPERATION DU SYSTEME.....	44
3.1	CONSIDERATIONS PRELIMINAIRES.....	44
3.2	ACHEMINEMENT DES ECHANTILLONS.....	47
3.3	DESCRIPTION DU SYSTEME.....	50
3.4	LES AIGUILLEURS.....	50
3.5	TRAJET CIRCULAIRE.....	54
3.6	LE CONTROLE CHRONOLOGIQUE.....	55

3.7	ASSEMBLAGE ET TESTS.....	58
4.	LES DONNEES.....	60
4.1	TRANSFERT ET STOCKAGE.....	60
4.2	GESTION ET TRAITEMENT DES SPECTRES.....	62
4.3	ANALYSE DES DONNEES.....	64
5.	L'ANALYSE DES DIX ROCHES ETALONS.....	65
5.1	LE CHOIX DES ROCHES.....	65
5.2	LES PARAMETRES.....	66
5.3	DETAILS SUR LA PROCEDURE D'ANALYSE.....	68
5.4	RESULTATS ET DISCUSSION.....	74
5.5	CONCLUSION.....	84
	REFERENCES.....	87

LISTE DES TABLEAUX

5.1	LES ISOTOPES UTILISES DANS L'ANALYSE AVEC LEURS PARAMETRES DE SENSIBILITE.....	72
5.2	LES CONCENTRATIONS MESUREES $\pm$ LES ERREURS POUR LES 28 ELEMENTS ANALYSES.....	76
5.3	VALEURS MEDIANES MESUREES DES CONCENTRATIONS ET LIMITES DE DETECTION POUR LES DIX ROCHES.....	82

LISTE DES FIGURES

1.1	INTERACTION A L'INTERIEUR D'UN CRYSTAL.....	10
1.2	DISTRIBUTION ENERGETIQUE TYPIQUE DE NEUTRONS DANS.. UN REACTEUR THERMIQUE.....	14
2.1	EVOLUTION DE L'ACTIVITE D'UN ECHANTILLON RECYCLE...	31
2.2	REPONSE DU DETECTEUR POUR LES CAS CONVENTIONNEL.... ET CYCLIQUE.....	34
2.3	RAPPORT SIGNAL/BRUIT POUR LES CAS CONVENTIONNEL... ET CYCLIQUE.....	35
2.4	COMPARAISON DE L'ACTIVITE TOTALE D'UN ECHANTILLON.. POUR LES MODES CYCLIQUE ET PSEUDO-CYCLIQUE.....	38
3.1	SCHEMA GENERAL DU SYSTEME.....	47
3.2	SCHEMA DU SYSTEME PNEUMATIQUE MONTRANT LS DIRECTION DES SIGNAUX.....	49
3.3	L'AIGUILLEUR 'A'.....	52
3.4	L'AIGUILLEUR 'B'.....	53
3.5	SCHEMA DU CABLAGE ELECTRIQUE ET DU RESEAU DES SIGNAUX.....	56

INTRODUCTION

L'analyse par activation neutronique représente l'activité principale du laboratoire SLOWPOKE de l'Institut de Génie Energétique.

Cette étude vise l'amélioration des techniques employées pour rendre plus fiable et plus précise l'analyse d'une variété d'éléments traces.

Pour ce faire, on propose une nouvelle technique d'analyse appelée PSEUDO-CYCLIQUE qu'on démontre bénéfique au niveau de la sensibilité. Des échantillons circulent simultanément entre un magasin, le réacteur et le détecteur de façon automatique. Tous les échantillons dans le magasin passent à travers le système avant le début du nouveau cycle. Cela permet une économie du temps alloué à chaque analyse puisque, en tout temps, une étape de l'analyse d'un échantillon est exécutée.

Une partie de notre effort est investie dans la conception et le montage du système automatisé qui répond à nos critères de fonctionnement. Une autre partie est investie dans la gestion et l'étude informatisée du grand nombre de spectres collectés durant une expérience typique.

On commence la présentation en situant l'activation neutronique parmi les différents genres d'activation en spécifiant les réactions nucléaires employées.

Ensuite, on démontre l'intérêt de l'utilisation des demi-vies courtes dans l'analyse des éléments traces et comment cela joue un rôle unique dans l'amélioration des limites de détection. On conclut que, pour une précision statistique améliorée, il est possible de cycliser un échantillon entre le réacteur et le détecteur en effectuant des mesures répétitives pour accumuler la réponse du détecteur.

La méthode précédente appelée activation cyclique ne convient pas entièrement à nos besoins car le bruit, souvent élevé, est accumulé avec les pics. Cela devient limitatif après un certain nombre de cycles.

Ce sont alors ces limitations, d'abord en analyse traditionnelle et ensuite en activation cyclique, qui ont généré l'idée de l'activation pseudo-cyclique pour résoudre les problèmes d'analyse de quelques éléments traces.

La méthode pseudo-cyclique est ensuite expliquée et les paramètres importants sont spécifiés. Une comparaison rapide est faite pour montrer le bénéfice de la technique

sur les limites de détection en fonction du bruit de fond.

Par la suite, on décrit le système pneumatique et son fonctionnement et on détaille la gestion des spectres et le traitement des données.

Pour terminer, on analyse dix roches-étalons et on discute des résultats et de la valeur de la technique comme outil de recherche en analyses radiochimiques.

CHAPITRE I

L'ANALYSE PAR ACTIVATION

1.1 GENERALITE

Le modèle pratique d'un noyau constitué de neutrons et de protons (1932) représente toute la physique nucléaire nécessaire pour l'étude de l'analyse par activation. Les réactions nucléaires sont les changements induits dans un noyau par l'interaction avec un projectile ayant une certaine énergie particulière et favorisant un événement nucléaire particulier. Les différentes interactions nucléaires qui peuvent se produire entre des projectiles et des noyaux cibles ont des probabilités différentes. Celles-ci dépendent du genre du noyau cible, de l'énergie du projectile et du type de l'interaction.

Le taux de réaction, ou le nombre d'interactions X qui se produisent dans 1 seconde en soumettant N noyaux à un

flux de projectile φ est donné par :

$$X \text{ [sec}^{-1}\text{]} = \sigma \text{ [cm}^2\text{]} \cdot N \cdot \varphi \text{ [cm}^{-2}\text{. sec}^{-1}\text{]} \quad (1.1)$$

Le facteur de proportionnalité σ est la section efficace de la réaction mesurée.

1.2 TYPES DE REACTIONS D'INTERET

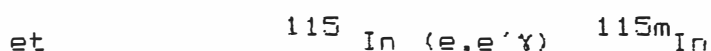
On peut distinguer trois types de réactions nucléaires habituellement d'intérêt dans le domaine de l'analyse par activation :

1. Les réactions avec les particules chargées.

Ce genre de réaction nécessite des énergies de particules incidentes de l'ordre de 10 Mev et plus , ce qui limite fortement son utilisation routinière pour l'analyse.

2. Les réactions avec les électrons et les photons.

Les électrons et les photons arrivants avec des énergies plus faibles que l'énergie de liaison d'un neutron peuvent subir des diffusions non élastiques et créer ainsi des isomères métastables. On cite comme exemple les réactions :



Si, par contre, les énergies de ces projectiles étaient supérieures à l'énergie de liaison d'un neutron (de l'ordre de 10 Mev) on pourra avoir des réactions photo-nucléaires. Par exemple:



3. Les réactions avec les neutrons.

Ceux-ci comprennent les captures neutroniques (n, γ) , les transmutations $[(n, p), (n, \alpha) \dots \text{etc.}]$ et les diffusions inélastiques (n, n') . Notre intérêt réside dans l'utilisation des réactions (n, γ) à grande échelle; cela s'appelle l'analyse par activation neutronique.

On remarque que les réactions (γ, γ') et (n, n') sur le ^{103}Rh produisent le $^{103\text{m}}\text{Rh}$, de même, les réactions (γ, n) et $(n, 2n)$ produisent le ^{102}Rh . Ces réactions sont utilisées dans les installations d'accélérateurs nucléaires de forte puissance.

1.3 L'ACTIVATION NEUTRONIQUE

La section efficace, ou la probabilité d'occurrence d'un événement nucléaire particulier dans un noyau cible, étant donné un flux de particules, représente un facteur de grande utilité dans le choix de réaction à utiliser. Pour les neutrons, l'ordre de grandeur de ces sections efficaces (1 barn) favorise l'utilisation des réaction (n, γ) .

Ce genre de réactions se produit de la façon suivante. Si un neutron lent ($.025 \text{ eV}$) s'approche suffisamment d'un noyau, il peut être attiré par les forces nucléaires (d'une portée de 10^{-13} cm) et être ainsi capturé. Ceci résulte en la formation d'un noyau composé dans un état excité.

Après un temps de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-16}$ secondes ce noyau composé se désexcite en émettant une particule ou un quanta d'énergie (le cas de la fission est particulier). Cette réaction (n, x) est particulièrement intéressante parce qu'elle produit un nouvel isotope qui est généralement radioactif. Les réactions (n, γ) sont spécifiquement employées pour des fins d'analyse car

l'émission gamma est retardée d'un temps caractéristique qu'est la période de l'isotope. L'activité induite est alors mesurée et elle révèle l'identité du radionucléide en question. En effet, il s'agit de combiner l'énergie du rayonnement gamma émis avec la demi-vie de cette émission pour en déduire l'isotope émetteur. De plus, l'intégrale sous le pic de rayons gammas comptés est proportionnelle à la quantité de l'isotope rendu actif et ainsi à l'élément recherché. Ainsi, une analyse typique employant l'activation neutronique comprend trois étapes différentes:

I) L'activation de l'échantillon préparé.

II) La détection, dans un temps convenable, de l'activité émise par les radioisotopes formés durant l'irradiation.

III) L'analyse des spectres accumulés durant la détection.

1.3.1 IRRADIATION

L'activation neutronique à notre laboratoire se fait en bombardant la substance à analyser par des neutrons

lents dans le réflecteur entourant le coeur du réacteur slowpoke. (Section 1.4)

1.3.2 DETECTION

La détection comprend le positionnement de l'échantillon irradié sur le détecteur, la gestion des signaux formés dans son cristal et le triage de ces signaux et leur compilation dans un spectre .

1.3.2.1 Positionnement

Le transport de l'échantillon jusqu'au détecteur est détaillé au chapitre (III). Il se fait rapidement par le moyen d'air comprimé. Les paramètres les plus importants étant la reproductibilité du temps de transfert et le positionnement parfait sur le détecteur.

1.3.2.2 Comptage

Le cristal couramment utilisé pour la spectrométrie gamma est le Ge(Li). La popularité de ces cristaux est due à leurs résolutions remarquables et leurs

linéarités opérationnelles. Par contre, un réservoir d'azote liquide maintenu plein est employé pour refroidir le cristal continuellement jusqu'à 77°K pour prévenir sa détérioration et assurer son bon fonctionnement.

Pour décrire le fonctionnement d'un cristal, on utilise un modèle idéal d'un cristal de grand volume pour prévenir toutes pertes de rayonnements, mêmes les photons secondaires.

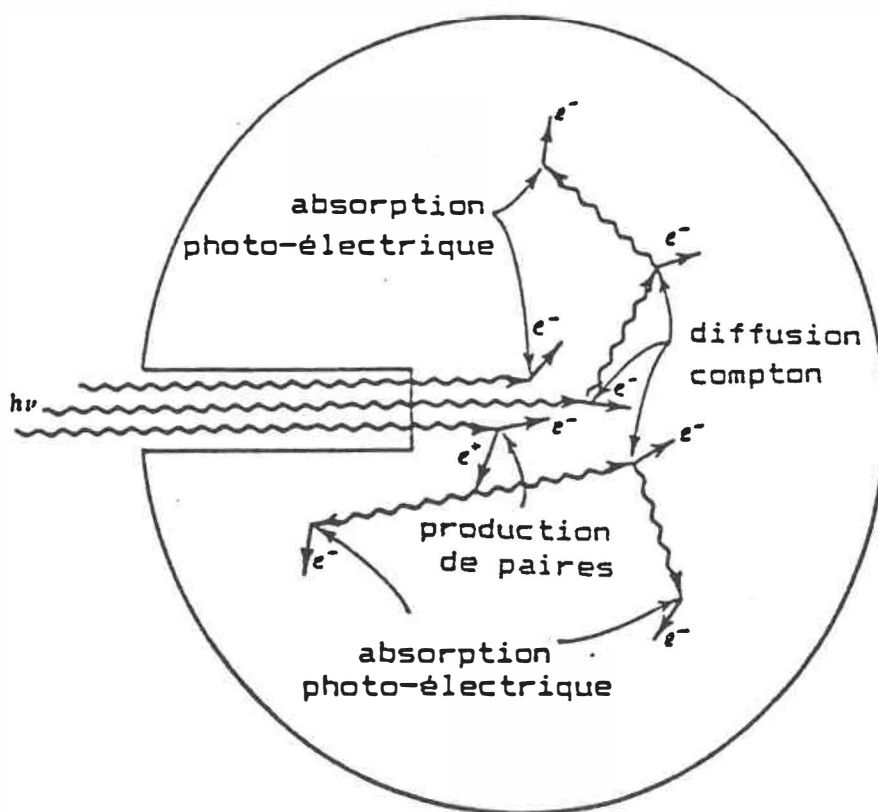


Figure 1.1 Interactions typiques à l'intérieure d'un crýstal large

En pénétrant le cristal, un gamma peut causer l'une de ces réactions:

- Absorption photo-électrique
- Interaction Compton
- Création de paires

Avec l'hypothèse d'un cristal de grand volume, une petite cascade de réactions primaires et secondaires des types mentionnés va se former à l'intérieur du cristal. Eventuellement, les photons disponibles vont subir des absorptions photo-électriques au bout de la cascade. Le temps nécessaire pour produire les réactions secondaires est de l'ordre de quelques nanosecondes car les photons voyagent à la vitesse de la lumière et les distances sont de l'ordre de quelques centimètres.

L'impulsion collectée est la somme des réponses dues aux électrons individuels. Comme l'impulsion est proportionnelle à l'énergie déposée dans le cristal, la réponse du détecteur est alors la même que si le rayon gamma initial n'avait subi qu'une seule absorption photo-électrique.

Pour collecter les électrons libérés par l'ionisation, l'extérieur du cristal est mis à la terre et

un conducteur, au centre, est soumis à une tension de plusieurs K Volts et sert comme électrode d'entrée au préamplificateur. Le signal sortant du préamplificateur est amplifié et injecté dans un M.C.A. (Analyseur Multi Canaux) pour le triage des signaux. Ensuite, un A.D.C. (Convertisseur Analogue Digital) transforme ces signaux qui sont collectés dans les 4096 canaux disponibles.

1.3.3 SPECTRES

Les spectres collectés sont calibrés en énergie. Le nombre de coups emmagasiné dans chaque canal forme des pics étalés sur plusieurs canaux. Ces pics sont surimposés sur un fond compton dû à la détection incomplète des gammas d'énergies plus élevées. L'analyse de ces pics est expliquée en détail à la section (4.3).

1.4 LE REACTEUR SLOWPOKE

1.4.1 PARAMETRES GENERAUX

Le réacteur installé à l'institut de génie énergétique est un réacteur de type piscine. Le coeur enrichi à 93% U-235 consiste en 296 crayons de combustibles en alliage contenant 28% U et 72% Al. Autour du coeur un réflecteur de béryllium est percé de trous qui servent à l'irradiation des échantillons. L'assemblage critique est suspendu dans une cuve en Aluminium de 60 cm de diamètre. Le coeur est refroidi par l'eau ordinaire qui sert aussi à modérer ou ralentir les neutrons de fission pour maintenir la réaction en chaîne.

1.4.2 SPECTRE ENERGETIQUE DES NEUTRONS

La source de neutrons, d'utilisation commune, la plus intense est le réacteur nucléaire, où des flux de 10^{12} - 10^{14} n/cm²-s sont facilement réalisables. Ces neutrons sont issus de la fission contrôlée et leur spectre

énergétique thermalisé, ou suffisamment ralenti, est généralement bien connu.

Des mesures ont déterminé pour notre réacteur Slowpoke des composantes de 6% de neutrons épithermiques et de 21% de neutrons rapides dans un spectre thermalisé par l'eau ordinaire. L'allure générale d'un spectre thermalisé est la suivante:

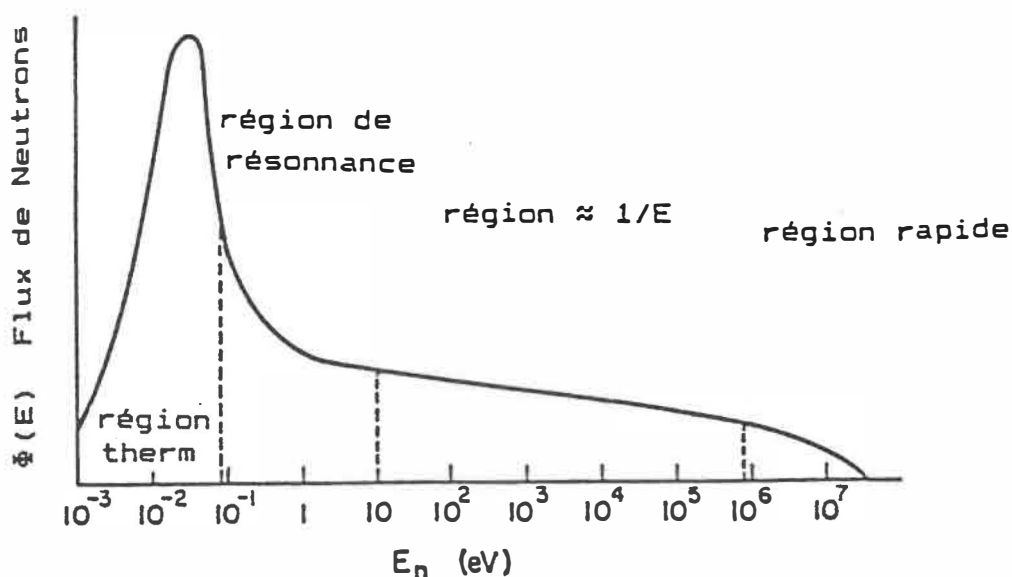


Figure 1.2 Distribution énergétique typique de neutron dans un réacteur thermique

Des mesures ont aussi été effectuées dans les sites d'irradiations situés dans le réflecteur de béryllium entourant le coeur. On a trouvé que le flux dans ces sites est très stable et qu'on peut le considérer reproductible à 1 % .

1.4.3 SYSTEMES PERIPHERIQUES

Dans la salle du réacteur ainsi que dans la salle de comptage on trouve l'équipement nécessaire pour les travaux d'analyses effectués au laboratoire. L'équipement comprend un système pneumatique de transfert d'échantillons au/du réacteur, un contrôleur électronique d'irradiation et des détecteurs. Le système pneumatique, qui opère avec une pression d'air de 413 Kpa est très fiable et sert à véhiculer les échantillons rapidement dans les tubes. Bien que les échantillon peuvent être retirés automatiquement du réacteur à la fin d'une irradiation, l'intervention humaine est nécessaire pour placer un échantillon dans le tube et pour le recevoir à l'endroit désiré.

1.5 L'ANALYSE TRADITIONNELLE

1.5.1 APERÇU

L'analyse par activation neutronique est essentiellement une méthode comparative. C'est-à-dire qu'en irradiant et en comptant l'échantillon à analyser dans les mêmes conditions qu'un étalon de l'élément à doser, on peut comparer les surfaces des pics respectives pour en déduire la quantité de l'élément présente dans l'échantillon. Cela, bien sur, nécessite la préparation d'un étalon pour chaque élément à doser.

Comme il a été déjà mentionné, des mesures sur la reproductibilité du flux neutronique dans le Slowpoke étaient jugées satisfaisantes et on a pu, par la suite, appliquer une méthode d'analyse appelée semie-absolue .

1.5.2 LA METHODE SEMIE-ABSOLUE

Si on est capable de reproduire les conditions

d'une expérience à un moment antérieur, il suffit alors d'analyser un seul étalon et d'y associer une constante d'activation. Cette constante sert, le temps d'une analyse, à déterminer la concentration en question.

Les paramètres de l'expérience (le flux, la distance entre l'échantillon et le détecteur, la géométrie de comptage, l'efficacité du détecteur, les temps d'irradiation, de décroissance et de comptage) sont essentiellement les degrés de liberté pour optimiser la mesure pour un ou plusieurs isotopes analysés.

On écrit :

$$B = \frac{N}{M} \theta \sigma \epsilon I \quad (1.2)$$

$N = 60235$

θ = abondance isotopique

σ = section efficace

ϵ = efficacité du détecteur

I = abondance du rayonnement

M = masse atomique de l'élément analysé

On appelle B la constante d'activation. Ce paramètre est indicatif de la sensibilité d'une éventuelle

mesure mais il sert aussi à calculer une concentration quelconque étant donné le poids de l'échantillon, l'activité mesurée, le flux de neutrons, de même que les paramètres de temps t_i, t_c, t_d . La concentration C en $\mu\text{g/g}$ est donnée par:

$$C = \frac{A \lambda}{B W \phi (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_c})} \quad (1.3)$$

A : surface du pic enregistré

W : poids de l'échantillon

ϕ : flux de neutrons

λ : constante de décroissance

Pour le cas où un étalon est analysé, on peut déterminer la constante d'activation associée en isolant le 'B' dans la relation précédente et en fournissant la concentration de l'élément dans l'étalon.

1.5.3 LES LIMITATIONS

Bien que la technique est très précise et résulte généralement en des déterminations fiables et relativement

faciles, il y a plusieurs facteurs qui peuvent jouer un rôle négatif dans l'analyse, de sorte que la sensibilité obtenue n'est pas satisfaisante ou l'erreur est trop grande. Parmi ces facteurs, on peut compter la matrice de l'échantillon, la sensibilité absolue de la méthode pour un élément quelconque et les compromis faits sur les paramètres de l'expérience optimisés pour plusieurs analyses simultanées. Ceux-ci et d'autres facteurs peuvent contribuer à augmenter une limite de détection particulière et la technique devrait être perfectionnée pour baisser cette limite.

Il est important de mentionner ici que le choix d'un isotope et non pas l'autre d'un même élément pour une analyse peut dégrader ou améliorer la mesure selon des critères de demi-vie, d'interférences nucléaires possibles et aussi des analyses simultanées (C'est-à-dire la détermination de plusieurs éléments à partir d'un même spectre.) Cela veut aussi dire qu'une limite de détection n'est jamais une quantité absolue; elle est simplement une quantité minimale qu'on est capable de doser étant donné une série de conditions sur la matrice de l'échantillon et sur les conditions de l'expérience.

La morale ici étant qu'une méthode d'analyse est supérieure à une autre seulement si elle peut répondre aux

exigences du technicien pour une analyse particulière. La limite de détection la plus basse n'est pas toujours recherchée dans une analyse, surtout si l'échantillon en contient plusieurs multiples et si on doit déterminer d'autres éléments en même temps. Dans cette optique, on cherche une technique pour remédier aux difficultés rencontrées durant les analyses habituelles mais qui doit s'appliquer à un très grand nombre d'éléments et pourra ainsi servir dans les analyses simultanées.

CHAPITRE II

LES DEMI-VIES COURTES ET L'ACTIVATION CYCLIQUE

2.1 LES PERIODES COURTES

Durant les quelques dernières années il s'est développé un intérêt considérable pour la détermination des éléments traces ou mineurs dans une variété d'échantillons. L'analyse par activation neutronique, en utilisant seulement les demi-vies courtes et moyennes, nous permet d'effectuer des analyses pour environ 50 éléments (périodes ≤ 1 heure) avec les sensibilités les plus élevées. Soixante-dix éléments peuvent être déterminés avec de bonnes sensibilités après une irradiation relativement courte.

L'utilisation des demi-vies très courtes (secondes) et courtes (minutes) pour la détermination de différents éléments est une méthode non-destructive efficace. C'est-à-dire que l'activité induite est généralement

de très courte durée et très peu d'isotopes de demi-vies longues sont produits. On trouve deux instances particulières où l'utilisation des demi-vies courtes est avantageuse.

1. Quand l'isotope de demi-vie très courte est le seul obtenu par une capture neutronique, (exemple: le fluor).

2. Quand une longue irradiation produit une émission matricielle intense et de longue période qui interfère avec le comptage de l'activité désirée.

Une irradiation courte évite la formation d'un bruit de fond interférent et permet la détermination voulue. De plus, dans quelques cas, la sensibilité obtenue en mesurant l'isotope de demi-vie courte peut être plus élevée que pour l'isotope de période longue. Cela peut arriver même si la section-efficace de ce dernier est plus grande que celle de l'isotope de période courte. Ceci peut être dû, en partie, au fait que le facteur de saturation $(1 - e^{-\lambda t})$ augmente et s'approche de l'unité quand le produit du temps d'irradiation par la constante λ augmente.

Les demi-vies très courtes ont, bien sûr, des

facteurs de saturation très élevés même après de très courtes irradiations. Le facteur de saturation explique aussi le fait que, pour les périodes courtes, on peut avoir des sensibilités élevées avec les réactions de neutrons rapides même si les sections efficaces de ces réactions et la composante fractionnelle du flux rapide sont faibles.

Pour réussir une mesure, il faut accumuler un pic important comparé aux fluctuations du bruit de fond. Cela est possible si on compte longtemps ou si l'échantillon est très radioactif. Pour les périodes courtes l'activité d'intérêt disparaît rapidement, ce qui nous empêche de compter longtemps. Mais de l'autre côté, le détecteur se sature si l'activité est très élevée; ce qui nous empêche d'induire une activité élevée dans l'échantillon. Il devient essentiel de réactiver l'échantillon et de sommer les spectres pour réussir un pic de bonne qualité. L'idée de l'activation cyclique est née.

Le taux de rayons gamma que le détecteur reçoit est très important parce que cela détermine le temps mort du détecteur. Ainsi pour éviter d'avoir un temps mort excessif, on contrôle la durée d'activation, le temps de décroissance, et la distance entre l'échantillon et le détecteur.

Les problèmes principaux des analyses de périodes

courtes sont dus au délai de temps très court durant lequel toutes les opérations d'une mesure devraient être exécutées. Les temps d'irradiation, de transfert et de comptage très courts ne peuvent être adoptés que si les procédures sont complètement automatisées. Pour des analyses précises avec des niveaux de sensibilité pratiques, il est nécessaire de construire un équipement spécial.

2.2 EQUIPEMENTS

En activation neutronique, les techniques les plus efficaces pour mesurer des demi-vies courtes exploitent des systèmes pneumatiques pour le transfert d'échantillons. Le Slowpoke en est équipé d'une version simple, plutôt manuelle. Il s'agit de tubes de plastique qui acheminent des capsules de polyéthylène (volume de 7 cm^3) aux différents sites du réacteur. L'autre bout du tube est placé dans un château de plomb. On peut, par le moyen d'un mécanisme d'aiguillage manuel, choisir le site d'irradiation et de réception de l'échantillon irradié. Les capsules sont alors poussées dans les tubes avec des bouffées d'air comprimé injecté dans ceux-ci par des valves électriques actionnées manuellement.

Il s'agit pour nous alors, pour être efficaces, d'intégrer toute éventuelle modification ou design au système déjà existant afin d'économiser et surtout de ne pas déranger les opérations habituelles du laboratoire en forçant des changements radicaux.

Les changements proposés sont issus d'une théorie particulière dans l'analyse des demi-vies courtes. Cette théorie prévoit que pour les cas où un pic n'est pas visible dans le bruit d'un spectre, notre limite de détection peut être améliorée si on répète l'analyse et on additionne les spectres en un seul, répétant l'analyse plusieurs fois.

2.3 L'ACTIVATION CYCLIQUE

2.3.1 L'INTERET

Durant la dernière décennie on a assisté à un développement substantiel des techniques analytiques avec de bonnes sensibilités pour la détermination multi-élémentale des traces. Ceci est dû à la forte demande pour ces analyses

nécessitant la manipulation de grands nombres d'échantillons. Cette demande provient surtout des chercheurs oeuvrant dans les domaines de la géochimie et de la pollution environnementale. Cela a permis le développement de l'activation cyclique comme une méthode d'analyse routinière. L'activation cyclique est utile quand l'élément à déterminer a une période courte (quelques secondes). Les éléments interférants ont généralement des périodes plus longues.

2.3.2 LA METHODE

La méthode consiste en l'irradiation d'un échantillon pour une courte durée car on tente de former un minimum de bruit de fond en bas du pic. Ensuite, le comptage de l'activité doit se faire pour un temps comparable à la demi-vie de l'isotope à analyser (quelques périodes). Ce temps est suffisant pour enregistrer une majorité de coups dans le pic avant que son activité devienne comparable au bruit de fond. En répétant la procédure plusieurs fois on obtient autant de spectres qui sont, par la suite, sommés

pour en former un seul spectre cumulatif de la réponse du détecteur.

On peut apprécier le fait que si un petit pic est visible après le premier cycle, cela veut dire que plusieurs spectres sommés vont produire un pic nettement dominant sur le bruit de fond.

Si le temps d'un cycle complet est γ :

$$\gamma = t_i + t_d + t_c + t_a$$

t_i = temps d'irradiation

t_d = temps de décroissance

t_c = temps de comptage

t_a = temps entre la fin du comptage

et la nouvelle irradiation (attente)

La réponse du détecteur pour le premier cycle est donnée par:

$$D_1 = K (1 - e^{-\lambda t_i}) \cdot e^{-\lambda t_d} \cdot (1 - e^{-\lambda t_c}) \quad (2.1)$$

K = constante

$\lambda = \ln 2 / T$

T = demie-vie

La réponse du détecteur pour le deuxième cycle est alors:

$$\begin{aligned} D_2 &= D_1 + D_1 \cdot e^{-\lambda \tau} \\ &= D_1 (1 + a) \qquad a = e^{-\lambda \tau} \end{aligned}$$

Le $i^{\text{ème}}$ cycle, le détecteur a comme réponse:

$$\begin{aligned} D_i &= D_1 (1 + a + a^2 + a^3 + \dots + a^{i-1}) \\ &= D_1 \frac{(1 - a^i)}{(1 - a)} \end{aligned} \qquad (2.2)$$

Si on somme les réponses pour n cycles, la réponse cumulative du détecteur D_c est donnée par:

$$\begin{aligned} D_c &= \sum_{i=1}^n D_i \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{D_1}{1 - a} (1 - a^i) \end{aligned} \qquad (2.3)$$

$$= \frac{D_1}{1 - a} \left[\left(\sum_{i=1}^n 1 \right) + 1 - \left(\sum_{i=0}^n a^i \right) \right]$$

$$= \frac{D_1}{1-a} \left[n+1 - \left(\frac{1-a^{n+1}}{1-a} \right) \right]$$

$$= \frac{D_1}{1-a} \left[\frac{n - na + 1 - a - 1 + a^{n+1}}{1-a} \right]$$

$$= \frac{D_1}{(1-a)^2} \left[n(1-a) - a + a^{n+1} \right]$$

$$\Rightarrow D_c = \frac{D_1}{1-a} \left[n - \frac{a(1-a^n)}{1-a} \right] \quad (2.4)$$

D_c/D_1 est alors une fonction de n et de a .

$$a > 0 ; a < 1$$

$\Rightarrow D_c/D_1$ est $\geq n$ car la décroissance de l'isotope en question entre deux cycles n'est pas complète. La réponse cumulative du détecteur pour le Dy ($\lambda=.00924, a=.03$) après 20 cycles de 360 secondes est:

$$D_c = 21.869 D_1.$$

Cela représente une amélioration du pic de 9.35%.

L'idée de développer une technique pour l'activation cyclique dans un réacteur date d'une quinzaine d'années. Les chercheurs se sont heurtés, cependant, à des problèmes particuliers à la technique. Le plus important de ces problèmes était que l'activité totale d'un échantillon recyclé plusieurs fois dans le réacteur ne cesse d'augmenter avec chaque cycle. On trouve un cas analogue dans le caloporteur d'un réacteur recyclé dans le coeur où l'on ajoute à chaque cycle une activité supplémentaire à l'activité résiduelle des cycles précédents. Cela empêche dans bien des cas de tirer un avantage net sur le plan de la précision de la mesure.

Pour de bonnes sensibilités, il est nécessaire d'utiliser des flux très élevés, comme dans un réacteur, et on doit par conséquent, accepter les restrictions imposées par le système mécanique de transport de l'échantillon. Ces restrictions sont très importantes parce que le temps requis par un échantillon pour se rendre au détecteur après l'irradiation est d'une valeur primordiale dans l'analyse d'éléments de demi-vies courtes pour lesquelles la technique est mieux adaptée. Etant donné les problèmes de l'accumulation de l'activité dans un échantillon recyclé, il nous faut modifier les procédures de façon à minimiser cet effet sur la mesure. Sachant que cette activité résiduelle

dépend de trois facteurs importants: les demi-vies des isotopes produits, le temps d'irradiation et le temps de recyclage, on se doit de contrôler complètement ces paramètres pour en tirer un bénéfice au niveau de la sensibilité. Il s'agit alors de maximiser le rapport signal/bruit en fonction des paramètres mentionnés plus haut.

Il est à noter ici que la connaissance approximative de la matrice de l'échantillon à analyser est d'une importance particulière puisque c'est elle qui détermine les contributions possibles au bruit de fond.

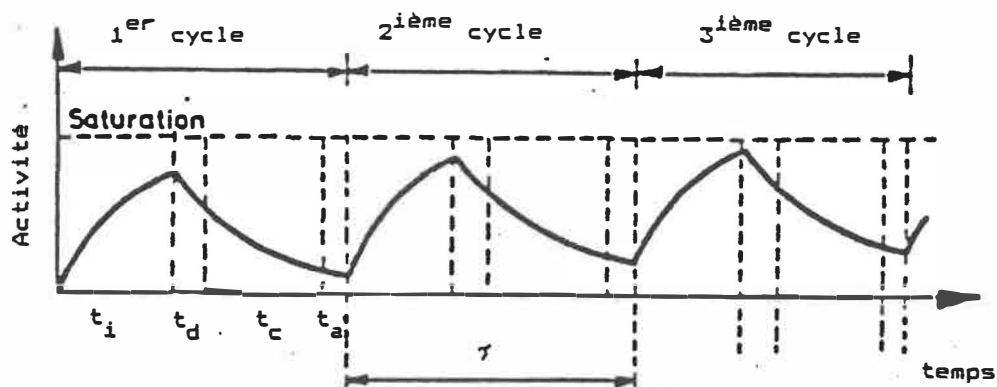


Figure 2.1 Evolution de l'activité dans un échantillon recyclé; à noter: l'activité résiduelle d'un cycle à l'autre

La figure (2.1) montre l'allure générale de l'évolution de l'activité dans un échantillon pour un isotope quelconque après quelques cycles d'irradiation et de comptage. On peut aussi voir que le temps mort du détecteur augmente chaque cycle.

2.4 L'ACTIVATION PSEUDO-CYCLIQUE

2.4.1 DEFINITION

On appelle activation pseudo-cyclique l'opération d'activation et de comptage d'échantillons en mode cyclique munie d'une procédure qui fait attendre un échantillon un temps suffisant entre deux cycles pour permettre à l'activité non désirable de décroître jusqu'à un taux acceptable avant sa réactivation. Le temps requis pour effectuer une analyse demeure avantageux car on procède à l'activation et au comptage automatique d'autres échantillons pendant le repos du premier.

Si le bruit de fond est généré par un isotope qui

peut décroître en quelques minutes, il est impératif d'utiliser la méthode pseudo-cyclique. Un temps de repos, entre deux cycles, du même ordre de grandeur (quelques minutes) permet à l'échantillon de se débarrasser de la plupart du bruit de fond, le paramètre le plus important étant le temps de recyclage. Ces délais doivent aider à baisser la contribution du bruit de fond dans le signal d'intérêt et doivent aussi aider à diminuer le temps mort, qui représente un facteur limitatif dans l'activation cyclique ordinaire. On a comme réponse cumulative du détecteur après n cycles:

$$\Rightarrow D_c = \frac{D_1}{1-a} \left[n - \frac{a(1-a^n)}{1-a} \right] \quad (2.4)$$

2.4.2 LES AVANTAGES

Spyrou [1] montre qu'on peut comparer les réponses du détecteur pour les cas conventionnels et cycliques, toutes les deux exprimées en temps total de l'expérience et pour les mêmes temps de décroissance t_d . On sait que le temps d'un cycle est donné par:

$$\tau = t_i + t_d + t_c + t_a$$

$$m = t_{\text{tot}} / t_{1/2}$$

$t_{1/2}$ = période de l'isotope à analyser

t_{tot} = temps totale de l'expérience

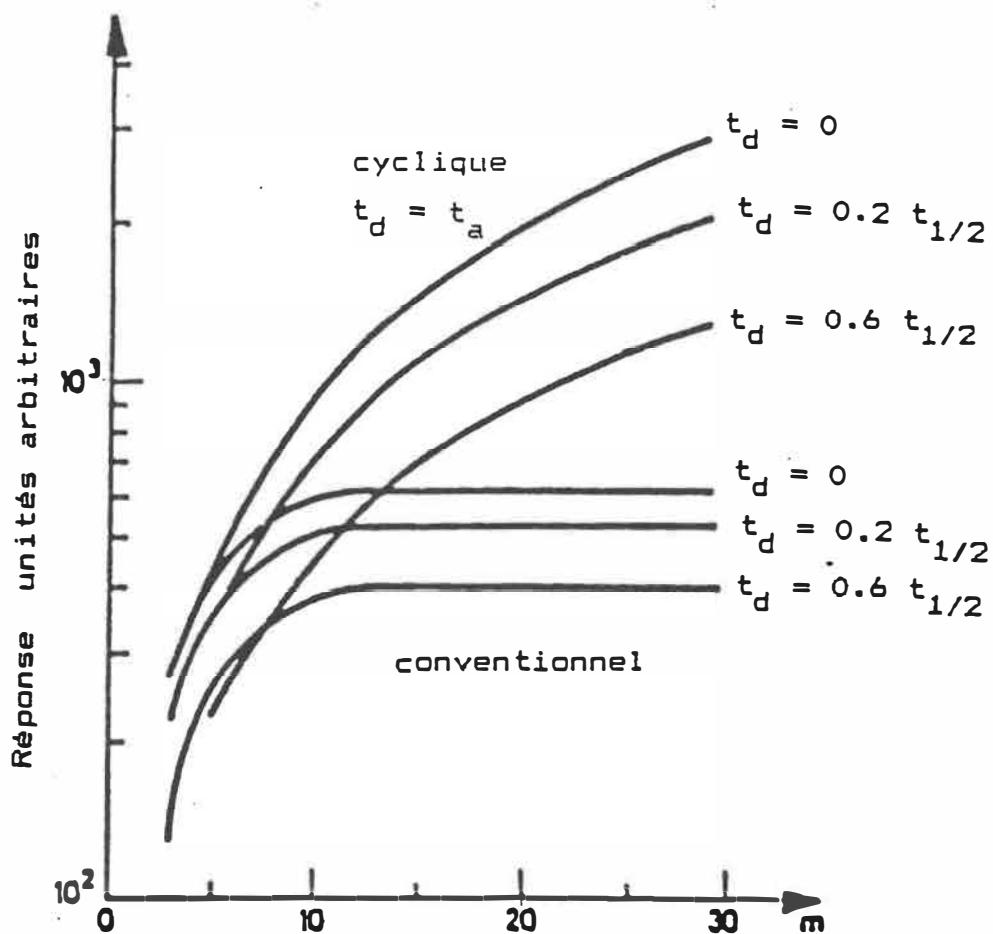


Figure 2.2 Réponse du détecteur en fonction de m pour les cas conventionnel et cyclique.

La réponse dans le cas cyclique est nettement plus grande que pour le cas conventionnel. Spyrou nous montre

aussi que le rapport signal/bruit^{1/2} (signal divisé par racine du bruit), en mode cyclique, est deux fois plus important après une vingtaine de cycles seulement. Ceci est pour le cas où le bruit de fond est causé par un isotope qui a une période cent fois supérieure à celle de l'isotope d'intérêt.

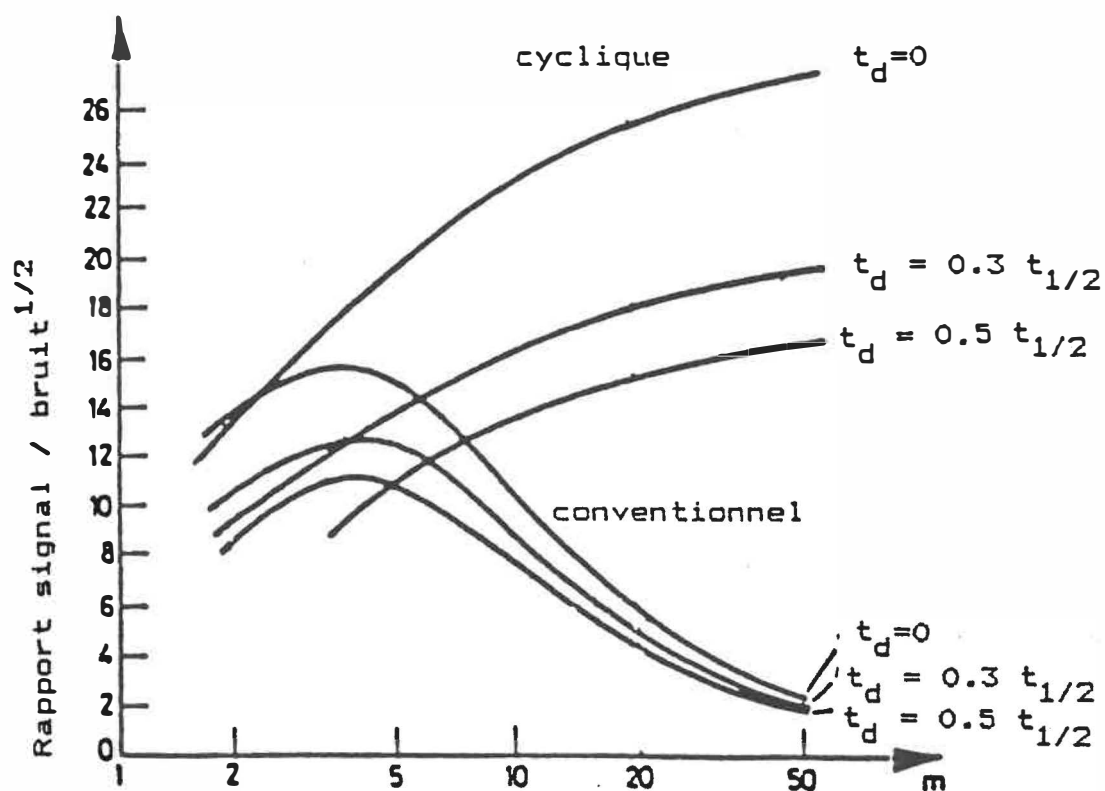


Figure 2.3 Rapport signal/bruit^{1/2} en fonction de m pour 3 valeurs de $t_d = t_a$

On voit très bien que le bruit de fond joue un rôle significatif dans la différentiation des analyses cycliques et conventionnelles. En comparant les figures 2.2 et 2.3, on remarque que le point d'intersection après lequel la méthode cyclique devient avantageuse coïncide avec un temps total d'expérience moins long.

Il est à noter ici que t_d joue un rôle très important dans la détermination de la réponse cumulative du détecteur. On sait, par contre, que pour de meilleurs facteurs d'avantage pour la méthode cyclique, il faut augmenter le temps total de l'expérience $mt_{1/2}$. Mais cela implique un choix du meilleur 'm' à utiliser ou, indirectement, un choix du nombre de cycles. Ce choix doit surtout tenir compte du temps disponible pour l'analyse d'un échantillon et de la limite de détection recherchée. Ces facteurs peuvent être complètement déterminés par des considérations économiques, et sont limités par le temps d'opération du réacteur et l'accumulation du bruit du spectre.

Une fois que 'm' est choisi il reste à choisir le temps d'un cycle ' τ '. Ceci peut être déterminé en regardant les conditions de l'expérience; mais on sait d'avance qu'il existe une valeur de ' τ ' donnant un rapport signal/bruit optimum pour un temps total particulier de l'expérience. Le

choix de ' γ ' est fortement dépendant de l'isotope visé dans l'analyse et aussi de l'estimation qu'on possède sur la matrice où il est présent. Cette matrice influence directement la limite de détection qui peut être atteinte. Cela est simplement dû au fait qu'après un certain nombre de cycles le rapport signal/bruit^{1/2} devient constant à cause de l'accumulation du bruit; ce qui veut dire qu'une fois que les spectres sont sommés, la contribution des spectres suivants est insignifiante. On détermine ainsi le temps total optimum pour une expérience.

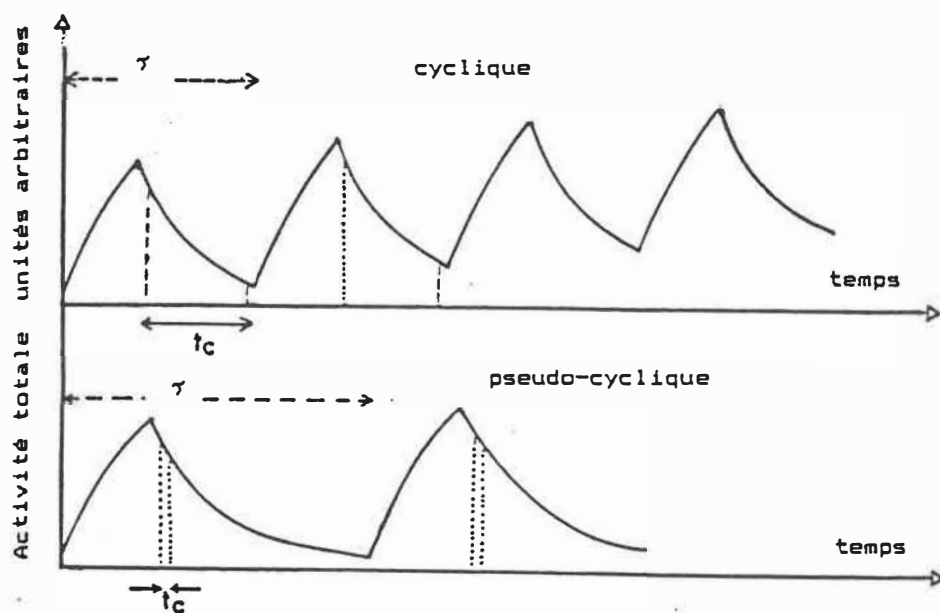


Figure 2.4 Comparaison de l'activité totale dans un échantillon pour les modes cyclique et pseudo-cyclique. Notons: 1) l'activité résiduelle 2) le temps de comptage par rapport au temps de cycle en mode pseudo-cyclique.

La figure 2.4 montre l'allure générale de l'activité d'un échantillon analysé en modes cycliques et pseudo-cyclique. Il s'agit de montrer l'évolution de l'activité résiduelle dans les deux cas, et de donner une idée de la durée du t_c par rapport au temps de recyclage τ .

En pseudo-cyclique le rapport $S/B^{1/2}$ (signal / racine du bruit) est meilleur qu'en cyclique parce qu'on laisse le bruit décroître entre les cycles.

Un aspect important de l'activation pseudo-cyclique est justement de pouvoir contrôler tous les paramètres du temps d'une expérience:

- 1) Le temps d'irradiation pour favoriser la formation de l'isotope d'intérêt et empêcher la formation des isotopes contribuant au bruit de fond.
- 2) Le temps de décroissance pour favoriser le comptage de l'activité d'intérêt et minimiser les autres. Il est à remarquer que l'activité interférente peut contenir des demi-vies plus longues ou plus courtes que la période étudiée.

3) Le temps de comptage, pour la raison mentionnée plus haut.

4) Le temps de recyclage ou le temps d'un cycle complet de l'échantillon i.e. le temps écoulé avant que l'échantillon subisse une autre irradiation, détermine l'activité résiduelle de l'échantillon. Cela a une influence centrale sur la mesure. Il est évident que la période de recyclage et le temps total disponible pour l'expérience décident de la sensibilité finale obtenue.

Si on prend le cas d'un radioisotope de demi-vie courte en présence d'un bruit de fond généré par des radioisotopes de demi-vies plus longues, on peut suggérer une façon d'optimiser t_i, t_d, t_c . Il est évident qu'il faut utiliser le t_d le plus faible possible. Il peut être démontré que le t_c optimal est égal à environ deux fois la demi-vie du radioisotope à détecter. Le meilleur rapport pic/bruit de fond est obtenu avec le t_i le plus faible possible. Toutefois, il faut augmenter le poids de l'échantillon, l'efficacité du comptage, le flux

neutronique, et t_i (temps d'irradiation) afin d'obtenir le taux de comptage le plus élevé que le système peut accepter pour maximiser la surface du pic.

2.4.3 DIMINUTION DES ERREURS

On a vu que l'analyse par activation neutronique en mode pseudo-cyclique peut améliorer la précision relative pour les mesures instrumentales. Ceci est généralement vrai indépendamment de la demi-vie de l'activité interférente; elle peut être plus longue ou plus courte que l'activité d'intérêt. Mais l'activation pseudo-cyclique demeure particulièrement pratique pour l'analyse des demi-vies de l'ordre des secondes ou des minutes. Elle devient nécessaire quand un cycle d'activation, de décroissance et de comptage ne suffit pas, même dans des conditions optimales, à générer un photo-pic d'intérêt avec un faible écart type relatif.

Guinn [2] démontre qu'il est toujours préférable, dans des cas semblables, de faire n mesures différentes avec n échantillons séparés du matériel à analyser. Cela donne une meilleure statistique sur l'erreur que de faire circuler le même échantillon n fois à travers le système

d'irradiation et de comptage. En effet si on est capable de recommencer l'expérience avec n échantillons différents de même poids, et si les spectres peuvent être considérés comme équivalents, on pourrait par la suite les sommer pour obtenir une meilleure statistique de comptage sur un pic d'intérêt. Cette proposition comporte les désavantages suivants:

- 1) Il faut posséder assez de matériel pour en préparer n échantillons identiques. Comme n est souhaitablement grand, cela peut devenir un handicap très sérieux.
- 2) Préparer n échantillons demande un effort considérable.

D'autre part, on est capable de réussir des économies dans le temps requis par analyse ainsi que d'obtenir des résultats qui se rapprochent du cas idéal de n échantillons séparés en employant la technique pseudo-cyclique.

En effet, avec la technique pseudo-cyclique, si l'activité de l'échantillon diminue à un niveau négligeable entre deux cycles successifs, la précision statistique devient comparable à celle de la méthode à n échantillons séparés.

Il est important de noter ici qu'en mode pseudo-cyclique le temps requis par analyse est réduit fortement si plusieurs analyses sont effectuées simultanément. Les analyses doivent être faites de façon à ce que pendant le repos d'un échantillon on procède à l'activation ou au comptage d'un autre.

Cela justifie pour nous le besoin de construire un système complexe pour nos expériences. Ce qui ne serait pas nécessaire s'il s'agissait d'un simple cyclage ou de répétition d'une procédure d'analyse pour un seul échantillon. Surtout qu'au niveau de la gestion des spectres accumulés, notre analyseur multi-canaux est capable d'effectuer de telles opérations. Le système complexe mentionné doit gérer les étapes d'une analyse, en continu, pour une cinquantaine d'échantillons analysés simultanément.

CHAPITRE III

DESCRIPTION ET OPERATION DU SYSTEME

3.1 CONSIDERATIONS PRELIMINAIRES

Le système envisagé fait l'objet de plusieurs contraintes de nature organisationnelle de même que physique. Il doit s'intégrer entièrement à l'équipement du laboratoire et suivre la même méthodologie de travail employée avec succès pour les analyses traditionnelles. L'utilisation des logiciels de transfert de données et d'analyse aide au fonctionnement du nouveau système. Résumons les contraintes et les objectifs dans la construction envisagée et la façon dont ils influencent le design. Le système doit avoir les caractéristiques suivantes:

- _ Il doit être complètement automatique.

_ Il doit utiliser de l'air pressurisé pour entraîner les capsules de polyéthylène dans le réacteur et assurer leur transport rapide aux différents endroits.

_ Le temps de transfert d'un échantillon entre le réacteur et le détecteur doit être de l'ordre de 1 seconde pour les radioisotopes ayant des périodes de cet ordre de grandeur.

_ Comme l'air du tube conduisant au réacteur est aussi irradié, le système doit être étanche.

_ Les paramètres de temps doivent être complètement contrôlables pour assurer une mesure optimale dans des conditions variées.

_ Du fait que le contrôle temporel est d'une très grande importance dans la réussite des analyses, aucune erreur ne peut être tolérée durant l'opération. Cela entraînerait l'arrêt du système et le rejet des mesures suivantes.

Puisqu'il s'agit de répéter les mêmes opérations plusieurs fois, le système le plus simple doit fonctionner en mode séquentiel. C'est à dire que chaque opération doit, après un délai réglable, déclencher la prochaine.

Pour remplir ces exigences il faut examiner les alternatives. Ernst [3], Minor [4], et Burholt [5] décrivent des systèmes d'irradiation automatiques. En fait, l'alternative la plus évidente est de construire un système contrôlé totalement par un ordinateur. On se sert alors de l'horloge de l'ordinateur, d'un programme de gestion de l'appareillage, et bien sûr, d'une interface. Le résultat final étant le même, on a choisi d'utiliser les horloges de l'analyseur et du contrôleur d'irradiation du laboratoire. L'acquisition de deux autres horloges électroniques nous permet de contrôler tout l'appareillage. De plus, il est très simple d'ajuster ces horloges directement avant le début d'une expérience.

3.2 ACHEMINEMENT DES ECHANTILLONS

Tenant compte de ces exigences et d'autres plus subtiles, on a opté pour le système montré à la figure 3.1.

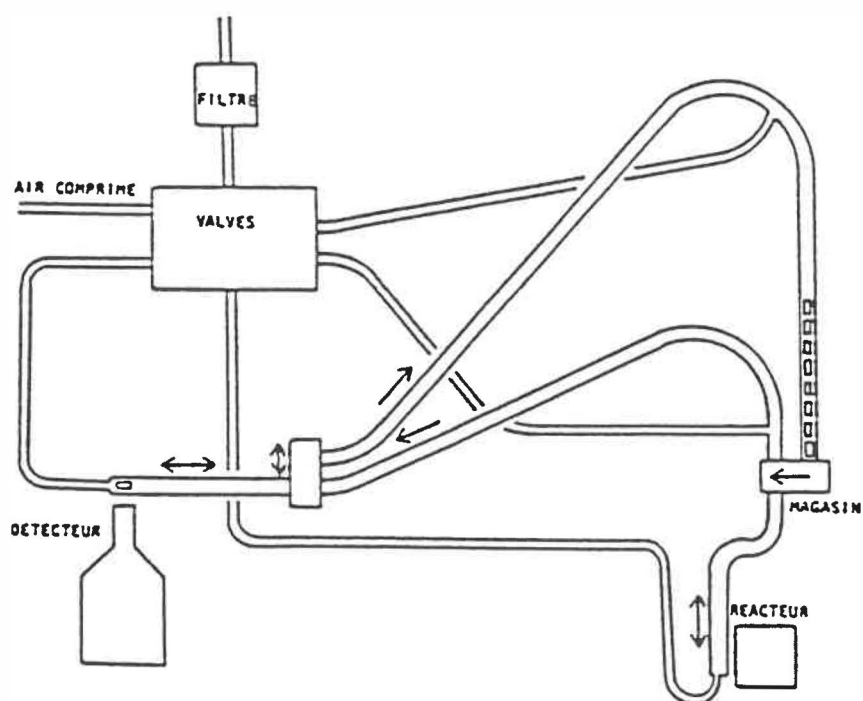


Figure 3.1 Schéma général du système

La configuration générale approuvée, on a procédé à machiner les différentes composantes et à les assembler. Pour fabriquer les composantes, on a acheté des solénoïdes électriques, des pistons à air comprimé, du téflon et des valves. Deux circuits électroniques pour gérer les aiguilleurs ont été montés. Le système, comprenant les branchement et les raccords, est représenté par la figure 3.2.

Le dispensateur comprend le magasin de capsules. L'aiguilleur 'B' actionné par le circuit électrique B alimente le système en capsules. L'aiguilleur 'A' actionné par le chronomètre b est responsable du positionnement d'une capsule sur le détecteur, de son retrait et de sa remise en magasin.

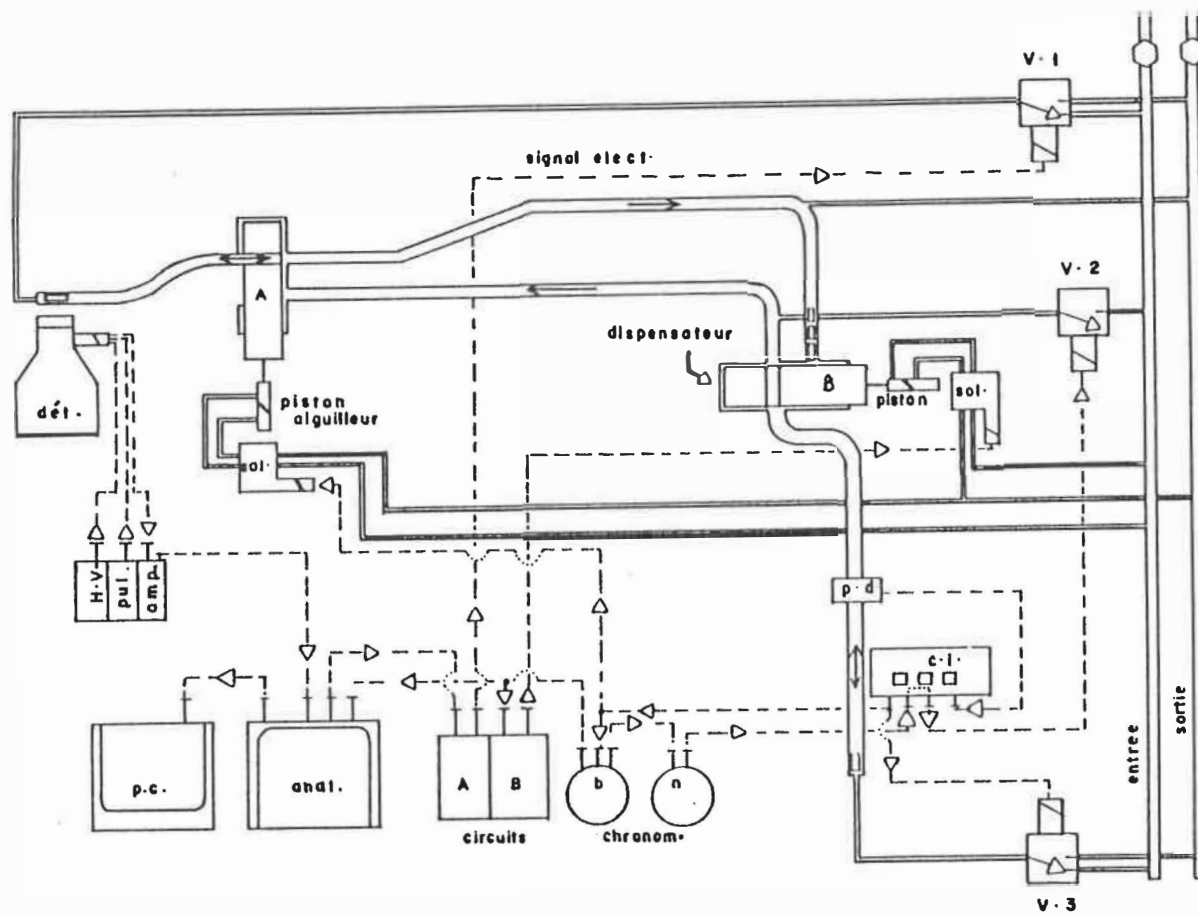


Figure 3.2 Schéma du système pneumatique montrant la direction des signaux

3.3 DESCRIPTION DU SYSTEME

Les flèches (voir figure 3.2) indiquent la direction dans laquelle les échantillons voyagent. L'aiguilleur 'A' est placé dans une des deux positions possibles (haut-bas) par un piston à air commandé électriquement. Le dispensateur 'B' retire la première capsule du bas de la pile et l'envoie dans le réacteur. Il a deux positions possibles et il est commandé par un mécanisme identique à celui de 'A'.

3.4 LES AIGUILLEURS

L'essentiel de l'opération de ces deux composantes montrées dans les figures 3.3 et 3.4, est qu'elles sont commandées par un signal de 5 Volts envoyé à des relais qui appliquent 120 Volts sur les solénoïdes des valves à air préréglées. Suite à ce signal et durant un court délai réglable, l'air pousse sur les pistons qui sont attachés aux blocs de téflon pour les déplacer d'un côté ou de l'autre.

Le téflon est emprisonné entre quatre plaques d'aluminium et ne bouge que selon une seule direction. Les tubes sont maintenus étanches à l'air par des rondelles de caoutchouc placées entre l'aluminium et le téflon.

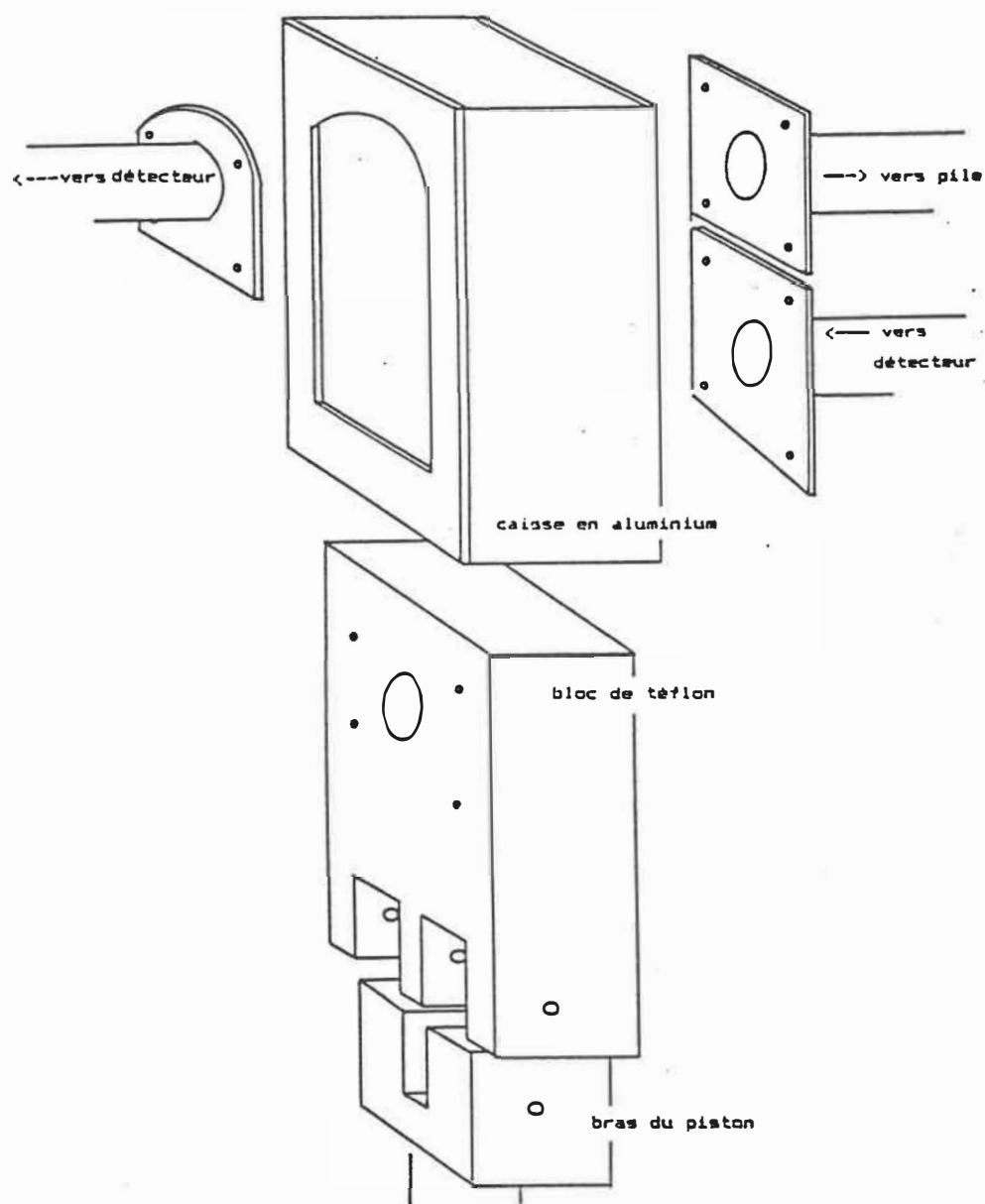


Figure 3.3 L'aiguilleur 'A' dirige les capsules dans la zone du détecteur

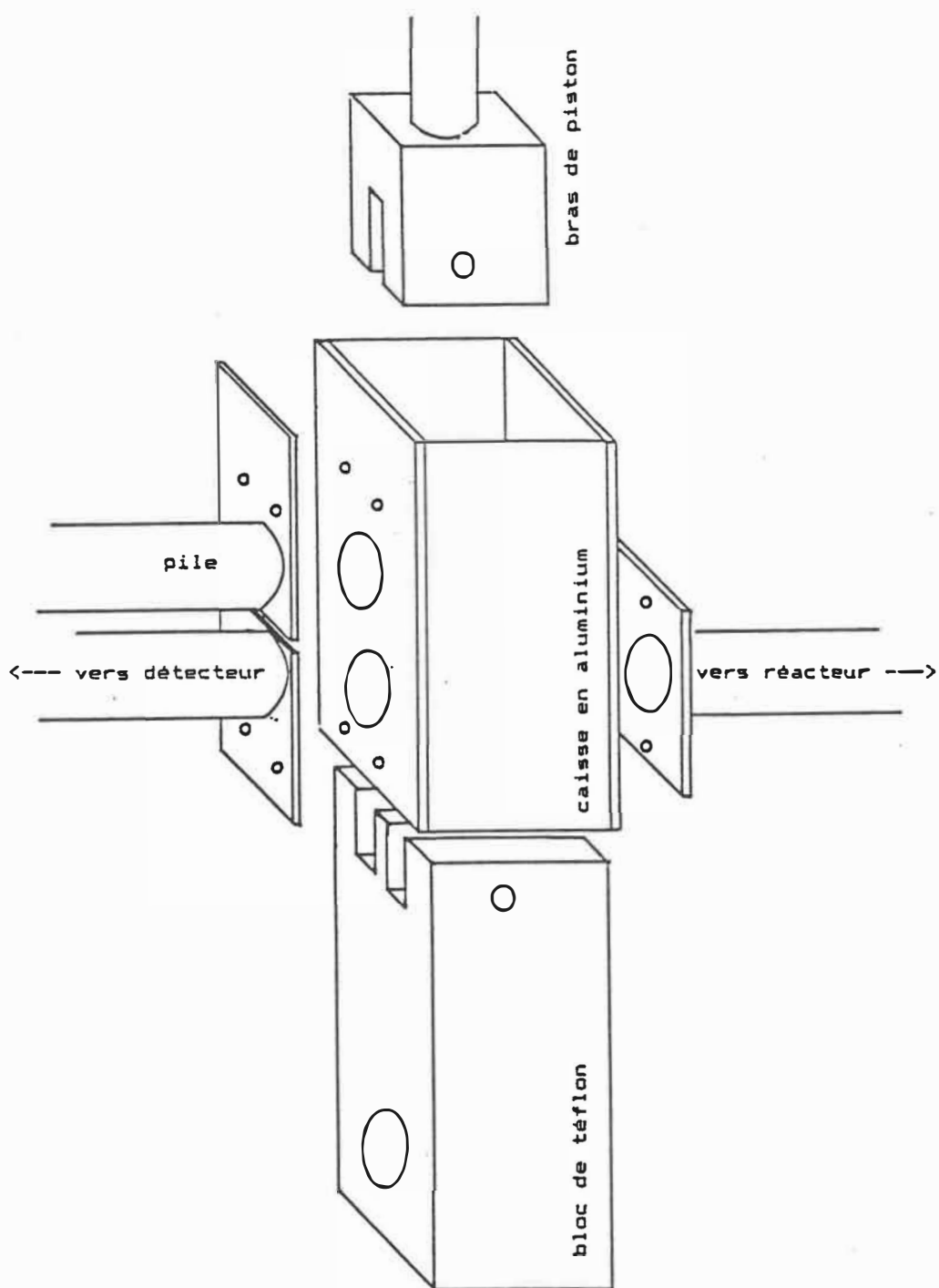


figure 3.4 L'aiguilleur 'B' est le dispensateur de capsules et gère le trafic à la sortie du réacteur

Dans le cas de l'aiguilleur 'A' (figure 3.3) le tube allant au détecteur est flexible, il est vissé directement sur le téflon et se déplace avec lui. En position 'bas' le chemin de la capsule irradiée est ouvert vers le détecteur; en position 'haut' l'échantillon compté peut être renvoyé sur la pile en attente du prochain cycle.

Pour le bloc 'B' (figure 3.4) les trois tubes sont vissés sur la caisse d'aluminium encadrant le téflon. En position 'droite' une capsule de la pile est admise dans le téflon. Le téflon se déplace ensuite à gauche pour aligner la capsule avec le tube allant au réacteur. On l'irradie au moment choisi. En sortant du réacteur elle passe à travers l'aiguilleur 'B', l'aiguilleur 'A', et s'arrête contre un tampon de caoutchouc devant le détecteur.

3.5 TRAJET CIRCULAIRE

Pour résumer le trajet d'un échantillon à travers le système on commence au dispensateur 'B' où l'alimentation en capsules est faite. Un échantillon est ensuite envoyé dans le réacteur; il sort et passe à travers l'aiguilleur 'B'.

L'aiguilleur 'A' se positionne en 'bas' pour l'admettre sur le détecteur. L'aiguilleur 'A' est repositionné en 'haut'. L'échantillon est compté et le spectre est enregistré. L'échantillon est finalement renvoyé sur la pile. Au moment où le comptage débute, une autre capsule est introduite dans le tube allant au réacteur par l'aiguilleur 'B' pour démarrer le prochain cycle. Deux capsules au maximum sont simultanément manipulées.

3.6 LE CONTROLE CHRONOLOGIQUE

Comme on vise l'automatisation complète des opérations, il a fallu employer quatre horloges (section 3.1).

Le branchement des horloges est détaillé avec le reste du câblage électronique à la figure 3.5. Les horloges b et n, actionées par le contrôleur d'irradiation (c.i.), aident à gérer les composantes du système.

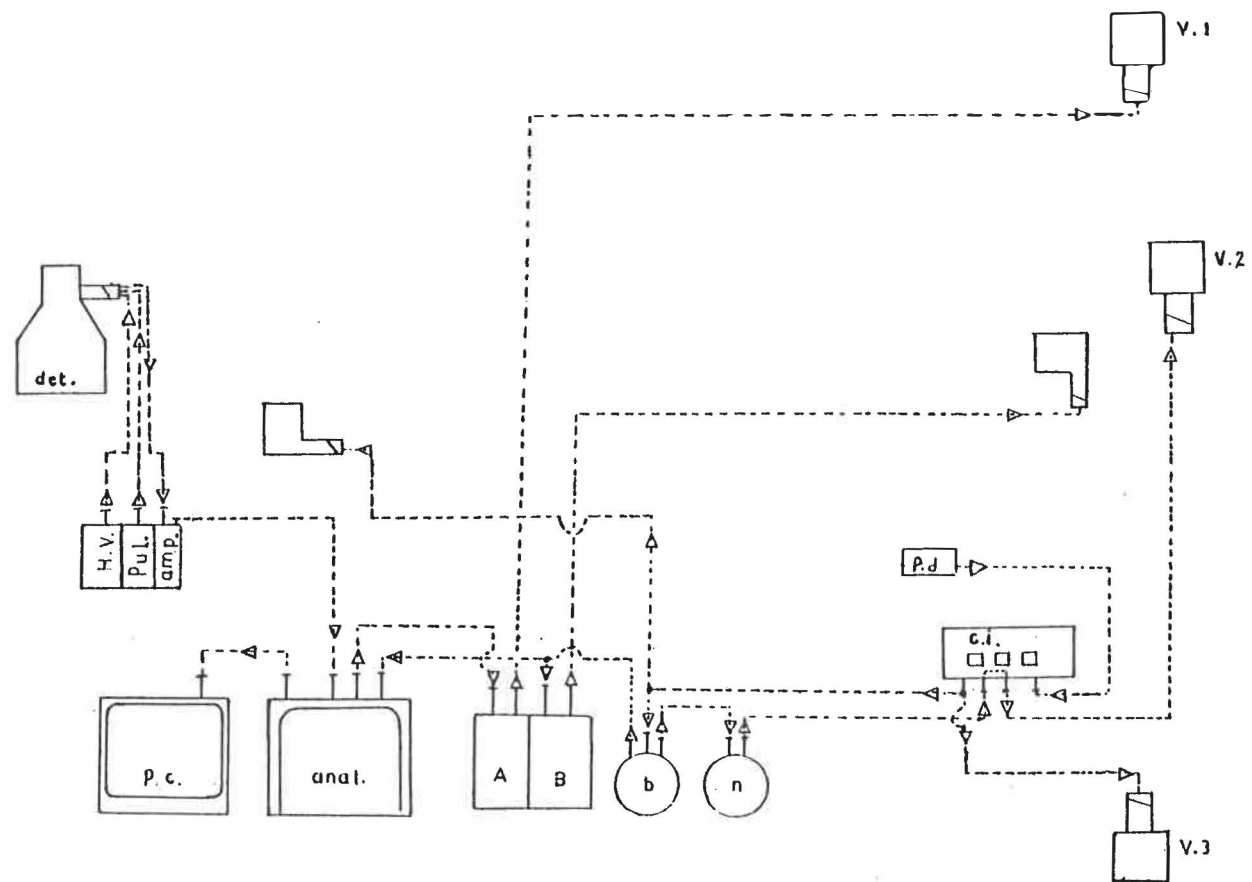


Figure 3.5 Schéma du cablage électrique et du réseau des signaux

La première horloge est située dans le contrôleur d'irradiation fourni par le manufacturier du SLOWPOKE. Cette horloge est déclenchée au moment où la capsule traverse un photo-détecteur à l'embouchure du réacteur. Quand le temps fixé est écoulé, cette horloge, via un relais électrique applique 120 volts pendant 2 secondes sur la valve V3 et aussi sur le solénoïde du bloc 'A' pour le positionner en 'bas'. Pendant ce temps réglable l'air pousse la capsule jusqu'au détecteur.

Les chronomètres électroniques b et n employés ont été légèrement modifiés pour produire la durée et la polarité des signaux logiques nécessaires. Ces deux chronomètres sont déclenchés simultanément, en même temps que la valve V3, à la fin d'une irradiation.

Le temps fixé sur l'horloge b représente le temps de décroissance entre l'irradiation et le comptage. Pour la détection des radioisotopes de demi-vie courte on désire un temps de décroissance minimal. Le temps de ce chronomètre est alors réglé à une valeur légèrement supérieure au temps nécessaire pour le transport d'un échantillon entre le réacteur et le détecteur. Cette même horloge, quand le temps fixé est écoulé, déclenche l'analyseur et un circuit électronique B qui applique 120 volts sur le solénoïde de

l'aiguilleur 'B' pendant deux secondes pour pousser le téflon de ce bloc 'B' en position 'droite'. Une fois là, il reçoit une capsule. Il est ensuite ramené à gauche où la capsule tombe dans le tube allant au réacteur.

Le temps fixé sur l'autre chronomètre représente le temps écoulé entre la fin d'une irradiation et le début d'une autre. Il représente alors le temps de recyclage moins le temps d'irradiation. Quand le temps qui y est fixé s'écoule, ce chronomètre applique, via un relais électrique, 120 volts sur valve V2 pour envoyer la capsule au réacteur.

Le quatrième chronomètre employé est celui de l'analyseur. A la fin d'un comptage l'analyseur déclenche un circuit électronique muni d'un relais qui applique 120 volts sur la valve V1 admettant l'air pour chasser la capsule. Celle-ci s'arrête alors en haut de la pile.

Il est évident que les spectres collectés sont envoyés à l'ordinateur et stockés sur disque de façon automatique dans les délais les plus courts.

3.7 ASSEMBLAGE ET TESTS

Les composants nouvellement développées sont

montées en parallèle et en série avec les composantes déjà existantes. Pour pouvoir opérer dans un mode automatique cyclique ou conventionnel, on a équipé le système d'interrupteurs électriques qui servent à actionner les valves des différents circuits d'air. Le tube allant au réacteur est aussi muni d'un sélecteur manuel pour pouvoir servir dans les deux modes. Une fois le branchement et le câblage complétés, on a procédé à des essais avec le réacteur toujours arrêté pour s'assurer du bon déroulement des opérations.

Le système n'a pas fonctionné parfaitement dès les premiers essais. Mécaniquement il a très bien fonctionné après quelques ajustements très faciles, mais il a fallu intervenir à plusieurs endroits pour faire des modifications au niveau des circuits électroniques. On a rencontré des problèmes de transitoires excessivement difficiles à résoudre dû au grand nombre de solénoïdes de tailles différentes qui y sont branchés. Ces transitoires avaient tendance à déclencher les chronomètres au mauvais moment. Les relais électriques de même que les polarités et durées des signaux logiques ont été ajustés adéquatement. Des condensateurs ont été stratégiquement placés à travers le système. Après de longs jours et beaucoup de patience, le système était impeccable.

CHAPITRE IV

LES DONNEES

4.1 TRANSFERT ET STOCKAGE

L'analyseur multi-canaux CANBERRA 80 qu'on utilise est programmable. Il est capable de transmettre un spectre de 4096 canaux en vingt secondes par une interface RS232C. Le spectre binaire, reçu par l'ordinateur IBM PC, est stocké sur un disque rigide de 20 Mega octets. Le programme de réception TRANS est disponible depuis quelques années à l'Institut de Génie Energétique et il représente le lien entre l'ordinateur et l'analyseur.

Le temps nécessaire pour la procédure d'écriture d'un spectre sur disque rigide est la somme du temps de transfert de 20 secondes plus le temps d'écriture de 5 secondes. Le disque rigide représente un grand avantage sur les disquettes souples puisqu'avec ces dernières il faut changer la disquette à tous les 70 spectres.

Quand un spectre est stocké, le programme imprime son intégrale qui représente la somme de tous les canaux. Cela permet une vérification de la qualité d'un spectre pendant le déroulement de l'expérience et permet de localiser tout accident éventuel. L'examen d'une intégrale peut être la preuve qu'une capsule, dans un cycle quelconque, n'a pas été bien positionnée sur le détecteur. L'intégrale est aussi indicateur du temps mort. Elle sert alors comme indicateur du bon déroulement des étapes de l'expérience.

4.2 GESTION ET TRAITEMENT DES SPECTRES

Suite à une expérience typique en mode pseudo-cyclique on obtient, selon les cas, avec plusieurs centaines de spectres stockés. L'ordinateur compte les spectres reçus, et écrit comme nom de fichier correspondant à chaque spectre, une partie alphanumérique suivie du numéro du spectre. Dépendamment du nombre d'échantillons présents sur la pile, les spectres d'un échantillon quelconque auront des noms dont les chiffres sont calculés comme suit:

$$\text{numéro} = N \times (M - 1) + I$$

N : nombre d'échantillons sur la pile

M : numéro du cycle

I : rang de l'échantillon dans la pile

ainsi si $N = 10$, $M = 23$, $I = 3$.

le spectre aura le chiffre 223 rattaché à son nom
et on voit que c'est le 23^{ième} spectre du 3^{ième} échantillon.

Pour trier un spectre parmi des centaines, il a
fallu écrire un programme, codé en fortran, qui exige les
données suivantes:

- 1) Option 1, génération des noms.(oui,non)
- 2) Si oui, est ce qu'on s'arrête après la
génération? (oui,non)
- 3) nombre d'échantillons dans la pile.
- 4) nombre de cycles à utiliser dans l'analyse.
- 5) nom du premier spectre.
- 6) 3 caractères à utiliser dans les noms des
sommes, canal par canal, des spectres d'un même
échantillon.

Ces données sont fournies à l'exécution du programme.

A partir de ces données le programme génère, par un traitement en caractères, tous les noms associés à un même échantillon et il les écrit dans un fichier appelé NOMS. Ce fichier contient maintenant une liste de noms de spectres pour tous les échantillons en ordre ascendant et sépare chaque groupe par une marque. Si l'option 2 est OUI, le programme s'arrête pour permettre à l'utilisateur, au besoin, d'éditer ce fichier de noms pour en enlever, en ajouter, ou simplement pour l'approuver pour une application particulière.

Une fois le fichier de noms jugé satisfaisant, le programme lit dans ce fichier un nom et copie du disque le spectre correspondant dans un vecteur. Il revient au fichier des noms pour chercher le nom suivant et somme son spectre au premier. Le programme continue à sommer des spectres dont les noms sont listés jusqu'à ce qu'il rencontre une marque de séparation entre les noms de deux échantillons.

A ce stade-ci le programme calcule le nom du vecteur somme à partir des numéros et du nombre des spectres lus et il l'écrit comme spectre somme avec son nouveau nom sur disque. Les noms des sommes sont composés de trois caractères fournis par l'utilisateur avec un trait d'union (-) , suivi par le nombre de cycles utilisés dans cette

somme (2 caractères) et par le rang de l'échantillon correspondant (2 caractères). Ainsi, ROC-2501 représente le nom du spectre somme du premier échantillon après 25 cycles.

Quand les sommes pour tous les échantillons sont disponibles on procède à l'analyse de ces spectres à l'aide d'un autre logiciel interactif appelé EPAA développé à l'Institut il y a quelques années.

4.3 ANALYSE DES DONNEES

Le programme d'ordinateur EPAA, mentionné plus haut, a été modifié pour traiter les spectres sommés. La formule (1.3) qui calcule les concentrations des éléments a été modifiée pour l'activation cyclique en remplaçant la surface du pic A, par $A D_1/D_c$ avec D_c et D_1 définis selon les équations 2.1 et 2.4. Le logiciel nécessite l'utilisation d'un fichier de données nucléaires pour toute analyse. Il a donc fallu construire ce tableau pour les isotopes de périodes très courtes. Ce tableau contient les 28 éléments, pouvant être analysés par des radioisotopes de périodes courtes. Les données nucléaires nécessaires ont été recueillies dans la littérature [6], [7].

CHAPITRE V

L'ANALYSE DES DIX ROCHES ETALONS

5.1 LE CHOIX DES ROCHES

Pour vérifier la nouvelle technique on devait l'appliquer à des étalons bien connus pour pouvoir comparer les résultats. Cette première analyse permet de mettre à l'épreuve le fonctionnement du système utilisé.

Le bruit de fond est une donnée d'importance centrale dans l'argumentation pour l'activation pseudo-cyclique. L'isotope principalement responsable de la création de ce bruit est souvent identifiable avec aise avant une procédure d'analyse. On voit généralement les analyses traditionnelles échouer parce que ces isotopes génèrent un bruit de fond élevé à cause de leurs concentrations importantes dans l'échantillon à analyser.

Il nous semblait qu'une démonstration idéale de la technique serait d'analyser des matrices complexes contenant un élément interférant en grande concentration et possédant une période de quelques minutes. On peut ainsi fixer le temps de recyclage en fonction de la période de l'isotope interférant.

Notre choix s'est fixé sur des roches broyées utilisées comme étalons à travers le monde. La raison principale de ce choix est que le bruit de fond est causé par l'aluminium dont la concentration dans ces roches est supérieure à 5%. La demi-vie de ^{28}Al est de 2.24 minutes. Ainsi, une période d'attente de 5 à 6 minutes diminue son activité à une fraction de la valeur initiale. Un autre facteur dans ce choix était que le pic principal de ^{28}Al est situé à 1779 KeV. Une énergie élevée dont le Compton associé couvre la plupart du spectre à gauche de ce pic et rend l'activation pseudo-cyclique particulièrement intéressante [8].

5.2 LES PARAMETRES

Ces roches-étalons ont été analysées dans divers

laboratoires et ce, par plus d'une technique d'analyse. Il existe des publications, d'intérêt géologique [9], [10], [11], et [8] qui détaillent les éléments constitutants de ces roches. On a ainsi préparé dix capsules numérotées de 1 à 10 contenant les roches suivantes avec les poids correspondants:

RANG	ROCHE	POIDS (g)
1	JB1	1.908
2	BCR1	.845
3	GSP1	1.438
4	MRG1	1.505
5	AGV1	.910
6	MAN	1.331
7	ANG	1.204
8	G2	1.560
9	BEN	1.276
10	BEN	1.298

Les capsules ont été chargées dans le système, et en mode pseudo-cyclique, irradiées et comptées 25 fois. Le flux neutronique était 10^{11} n/cm²-s, le temps d'irradiation était

2 secondes, le temps de décroissance entre l'irradiation et le comptage était 1.5 secondes, et le temps de comptage était fixé à 10 secondes. Le temps d'un cycle est choisi égale à 360 secondes pour permettre à l'aluminium actif de diminuer. Ce temps de recyclage nous permet d'analyser un maximum de 10 échantillons avec les autres paramètres de temps mentionnés plus haut. C'est à noter que même si 10 échantillons ne sont pas disponibles, on préfère attendre 360 secondes avant le début du nouveau cycle, car ceci est le temps nécessaire pour faire décroître le bruit. En utilisant les différents programmes mis à notre disposition, les spectres ont été sommés et analysés pour 28 éléments différents ayant des périodes courtes.

5.3 DETAILS SUR LA PROCEDURE D'ANALYSE

La construction du fichier de données requis par le programme d'analyse des spectres est détaillée ici. A partir des spectres des étalons, on a choisi 7 éléments pour lesquels on peut voir, dans plusieurs roches, un pic bien défini. Ces pics vont nous aider à calibrer l'efficacité du détecteur et doivent être très fiables. Ensuite, on effectue les étapes suivantes:

I) Le paramètre de sensibilité 'B' requis par le programme est calculé par le programme même pour les 7 éléments choisis à partir des spectres. Les concentrations de ces éléments dans ces spectres étalons sont plusieurs fois plus élevées que leur limite de détection. En fournissant au programme les concentrations en question trouvables dans la littérature [9],[10], ainsi que le poids de l'échantillon, le flux neutronique, et le temps d'activation, de décroissance, de comptage, et de recyclage avec l'aire du pic mesuré pour chaque isotope, il calcule la constante d'activation 'B' recherché pour les éléments choisis.

Le 'B' pour chacun de ces éléments est calculé pour toutes les roches où l'élément est présent. On se retrouve alors avec 5 à 10 valeurs de 'B'. Pour une meilleure précision, la moyenne est calculée et utilisée dans les prochaines étapes.

II) Pour chaque 'B' il y a une énergie associée. Par exemple Le Fluor-20 dont le 'B' est égale à .020116 émet à 1633 Kev. A l'aide de la formule suivante on calcule l'efficacité du détecteur à cette énergie.

$$\varepsilon = \frac{B \quad M}{N \quad \theta \quad \sigma \quad I} \quad (5.1)$$

M : masse atomique de l'élément en grammes

N : 60235

θ : abondance isotopique

σ : section efficace en barn ($\sigma_{th} + .06 \times \text{Intégral Rés}$)

I : intensité du rayon gamma

On a ainsi obtenu l'efficacité du détecteur pour les énergies correspondantes aux sept isotopes en question.

III) A partir de ces valeurs une courbe de l'efficacité vs l'énergie est tracée et les valeurs de l'efficacité pour toutes les énergies d'intérêt y sont retirées.

IV) Avec la courbe d'efficacité du détecteur bien établie, on calcule le 'B' de tous les isotopes à analyser en inversant la formule précédente. Ces valeurs de 'B' sont calculées théoriquement et sont fiables car elles sont vérifiées par les 7 éléments dont les erreurs sur la mesure sont négligeables.

V) Ce qui reste à faire dans cette étape est de calculer les concentrations des éléments à partir d'une formule simple contenant les 'B'.

Le fichier des isotopes à analyser avec leurs énergies et périodes ainsi que leurs paramètres de sensibilité 'B' est maintenant complet.

Elément	Isotope	Période s	Energie θ Kev	σ b	I	C	B	
Fluor	F-20	10.996	1632.6	1	.0107	1	.00062	.02012*
Néon	Ne-23	37.6	440	.092	.0492	.329	.00141	.00627
Aluminium	Al-28	134.43	1778.7	1	.2432	1	.00038	.22983*
Scandium	Sc-46m	18.72	142.5	1	10.72	.621	.00504	30.536*
Titane	Ti-51	348	319.7	.053	.1836	1	.00231	.0234*
Vanadium	V-52	224.76	1434.1	.9975	5.072	1	.00048	3.4367*
Chrome	Cr-53	211.2	1528	.0236	.37	1	.00044	.00445
Cuivre	Cu-66	306	1039.2	.309	2.302	.081	.00069	.03768
Germanium	Ge-75m	47.7	139.7	.364	.184	.392	.00483	5.10523
Sélénium	Se-77m	17.4	161.9	.09	21.96	.525	.00441	3.4907
Krypton	Kr-81m	13.0	190	.0225	7.9	.67	.00367	.31416
Rubidium	Rb-86m	61.2	556.1	.72	.47	.982	.00130	.30518
Rhodium	Rh-104m	264.6	51.4	1	15.8	.483	.00315	14.071
Paladium	Pd-109m	281.4	188.9	.267	.38	.561	.00367	.11826
Argent	Ag-110	24.42	657.8	.4817	170.2	.045	.00107	2.2044
Antimoine	Sb-122m	252.6	61.5	.573	12.05	.443	.00336	5.0847
Barium	Ba-137m	153.06	661.6	.078	.088	.899	.00109	.00295
Cérium	Ce-139m	56.44	754.4	.0026	.015	.925	.00113	.00002
Gadolinium	Gd-161	218.4	360.9	.217	1.28	.606	.00193	.12444
Dysprosium	Dy-165m	75.42	108.2	.282	1720.4	.03	.00504	26.516
Erbium	Er-167m	2.28	207.8	.334	21	.417	.00357	1.7728*
Ytterbium	Yb-177m	6.4	104.0	.127	2.76	.765	.00504	.47044
Hafnium	Hf-179m	18.67	214.0	.272	164	.952	.00336	39.184*
Tungstène	W-183m	5.4	99.0	.263	.50	.066	.0504	.01448
Iridium	Ir-192m	87	58.0	.374	360	.0004	.00311	4.8987
Platine	Pt-199m	14.1	391.9	.072	3.56	.847	.00185	.12401
Mercur	Hg-203	312	203.7	.068	.448	.023	.00357	.00075
Thallium	Tl-206m	216	686.3	.705	.142	1	.00108	.03186

* : cette valeur de B est utilisée pour déterminer l'efficacité du détecteur.

Tableau 5.1 Les isotopes utilisés dans l'analyse avec leurs paramètres de sensibilité 'B' calculés selon l'équation (5.1) réarrangé. Note: les valeurs de la colonne σ sont en fait égales à $(\sigma + .06 \times I_{res})$

Le tableau 5.1 contient tous les éléments de période ≤ 5 minutes formés par la réaction (n,γ) . Le rayon gamma utilisé doit être le plus intense des rayons émis.

Le programme, lors de l'analyse, affiche à l'écran une région du spectre centrée autour de l'énergie recherchée pour que l'utilisateur puisse approuver les canaux du pic et les régions du bruit de fond. Quand tous les pics sont approuvés, le programme affiche les résultats en ppm et les erreurs statistiques associées à la mesure.

Pour chaque élément, les concentration trouvées pour les dix échantillon sont tabulées avec les erreurs statistiques associées aux mesures et le tout a été comparé aux valeurs publiées. A partir des erreurs statistiques observées pour les dix roches, une variation typique, $\sigma_{s,typ}$ est calculée pour chaque élément. A partir de cette valeur, on calcule la limite de détection de l'élément, dans ce genre de roches et dans ces matrices, par la technique pseudo-cyclique.

5.4 RESULTATS ET DISCUSSION

En étudiant les intégrales des spectres pour chaque roche à travers les 25 cycles, on remarque une augmentation d'environ 15% entre la première intégrale et la deuxième à cause de l'activité résiduelle de l'aluminium qui ne diminue pas complètement après un temps de 360 secondes. On distingue ainsi un saut de plusieurs milliers de coups (de 3000 à 6000) entre le premier et le deuxième dépendamment de la roche et de sa teneur en aluminium. Mais l'augmentation dans le nombre de coups entre la deuxième intégrale et la troisième n'est pas aussi importante (de l'ordre de 1000 coups). La différence entre la première intégrale et la dernière varie de 7 à 13 K coups selon la roche. Ceci correspond à une augmentation appréciable du temps mort qui peut atteindre 33% pour quelques roches.

La valeur médiane de l'augmentation de l'activité entre la première et la dernière intégrale est de 9K coups; et une valeur typique d'une intégrale est 35 K coups.

Après 25 cycles, l'activité totale d'un échantillon est alors typiquement 26% plus élevée que sa valeur après une première irradiation. On réussit cette faible

augmentation à cause de la diminution de l'activité résiduelle entre deux cycles. Si l'activité d'un échantillon décroissait peu d'un cycle à l'autre; il serait au 25^{ième} cycle, considérablement plus actif.

On présente au tableau 5.2 les valeurs mesurées pour les 28 éléments qu'on tente d'analyser. Dans le tableau qui suit, les données sont présentées sous la forme suivante:

mesure $\pm$ erreur
valeur littérature

Si la mesure est plus petite que l'erreur statistique, on trouve à sa place une valeur égale à $1.64 \times$ l'erreur, ce qui représente la limite de détection après 25 cycles. Un '-' à la place de la valeur de littérature indique que la valeur n'est pas disponible.

ROCHE FLUOR	ALUMINIUM	TITANE	SCANDIUM	VANADIUM	CHROME
1 375±74 390	77903±272 76923	7450±874 8170	27.6±.2 27	203±8.3 211	10541 405
2 687±97 500	72148±374 72635	15291±1324 13549	32.8±.4 33	416±13 420	15504 16
3 2911±120 3700	81670±314 80894	3862±938 3956	5.9±.2 7.1	66.8±8.2 53	12150 13
4 337±71 -	45098±223 -	24198±969 -	55±.3 -	523±9 -	8664 -
5 658±96 420	91681±410 91006	5688±1003 6414	12.2±.3 13.4	136±11 125	15737 12
6 13237±208 17000	94124±360 93282	1418 61	.2±.2 .24	15 4.6	14040 3
7 244 120	157787±490 157764	1224±1020 59.9	10±.3 10	78.6±10 70	18765 50
8 1308±98 1260	81796±302 81529	2713±689 3048	3.5±.1 3.7	34.4±5.2 36	11575 9
9 890±85 1000	53873±265 53311	18062±1058 6295	22.7±.3 22	223±8.1 235	10351 360
10 1199±99 1000	53233±263 53311	17493±1047 6295	22.4±.3 22	243±8 235	10307 360

Note : Le tableau continue sur les pages suivantes

ROCHE CUIVRE		GERMANIUM	DYSPROSIUM	ERBIUM	YTTERBIUM	HAFNIUM
1	898 56	103 1.3	3.7±.5 4.1	2.8±1.1 2.3	7.7 2.1	3.3±.1 3.4
2	1253 18	156 1.5	7.5±.8 6.35	5.1±1.7 3.6	11±7.2 3.4	4.6±.1 5
3	1015 34	115 1.3	5±.6 5.4	1.6±1.3 2.5	10.5±5.2 1.7	16±.2 15
4	787 —	104 —	2.4±.5 —	2.3±.8 —	7.9 —	3.7±.1 —
5	1343 60	152 1.25	2.3±.6 3.5	4.2±1.3 1.6	11 1.9	5.2±.2 5.1
6	1243 140	139 —	1.9±.6 —	1.4±1.2 —	10.4 —	4.4±.1 4.5
7	1546 19	159 —	4.2±.7 —	2.3 —	11.5 .85	.5±.1 .38
8	962 11	106 1.14	2.4±.3 2.6	1.2±.9 1.2	7.7 .86	7.9±.1 7.9
9	912 72	113 —	7.1±.5 —	2.5±1.1 —	8.2 1.8	5.5±.1 5.4
10	890 72	114 —	6.2±.5 —	6.4±1.2 —	8.4 1.8	5.8±.1 5.4

suite...

ROCHE	IRIDIUM	PLATINE	NEON	KRYPTON	SELENIUM	RUBIDIUM
1	475 -	28 .0067	1512±490 -	11.8 -	4.2±.9 26	149 41.2
2	695 .00004	39 .002	1316±704 -	17.2 -	4.08±1 .086	210 47
3	560 .000012	31 -	1306±536 -	13.6 -	1.97±.9 -	263±94 254
4	451 -	26 -	706 -	11 -	2.8±.7 -	127 -
5	705 .000011	39 .001	3035±723 -	17 -	1.8 -	199 67
6	740 -	41 -	3818±700 -	17 -	7.5±1 -	3702±162 3600
7	743 -	46 -	1259 -	19 -	4±1.1 -	254 1
8	515 .00007	29 -	1916±515 -	12.6 -	1.1±.8 -	165 -
9	541 -	29 -	1915±611 -	12.8 -	2.6±.8 -	170 47
10	531 -	29 -	2143±608 -	13 -	5±.8 -	170 47

suite...

ROCHE	RHODIUM	PALADIUM	ARGENT	ANTIMOINE	BARIUM	GADOLINIUM
1	2.7±2.2 —	290 —	2.3 .05	7.9 .23	7453 490	139±119 4.8
2	5.2 .0002	425 .012	3.4 .027	11.5 .62	10792 680	258±171 6.7
3	9.8±2.6 —	331 —	2.6 .083	9.2 3.1	8252 1300	260±137 13
4	4.4±2 —	270 —	2.1 —	6.1 —	6720 —	221±113 —
5	10.3±3 —	421 —	3 .11	9.7 4.4	10732 1220	323±180 5.2
6	5.5±3.3 —	415 —	3.1 2	10 1.9	9971 42	282 —
7	5.2±3.5 —	460 —	3.8 —	9.8 —	11857 34	350±197 —
8	3.8 —	307 —	100 .04	2.4 .08	772 490	215 4.1
9	4.5±2.3 —	297±191 —	2.46 —	6.7 —	7945 1025	426±133 9
10	9.5±2.4 —	266±190 —	2.46 —	6.7 —	7926 1025	156 9

suite...

	ROCHE TUNGSTENE	TELLURE	CERIUM	MERCURE
1	1964 19.4	6.85 -	377367 67	57027 .03
2	2957 .4	1003 .3	537605 53.9	85741 .012
3	2106 .3	755 1.42	425780 400	63027 .019
4	2049 -	642 -	326724 -	52450 -
5	2794 .53	1025 -	578748 71	83456 .02
6	33013±1623 70	971 -	540640 10	79005 -
7	3382±1813 90	1078 -	643603 4.7	89714 -
8	1949 .1	701 -	410844 160	59373 -
9	2109 29	734 -	397196 152	61974 -
10	2118 29	684 -	387238 152	62172 -

Tableau 5.2 Les concentrations (ppm) mesurées ± les erreurs pour les 28 éléments analysés. On présente à chaque deuxième ligne les valeurs trouvées dans la littérature [9].

Ces valeurs sont une conséquence des paramètres choisis pour l'expérience. Il est très important de noter que des limites de détection meilleures peuvent être réussies en optimisant ces paramètres pour un sous-groupe de ces éléments.

Le Cérium et le mercure ne sont pas sensibles à ce genre d'analyse et les chiffres indiquent qu'ils ne sont pas détectables dans ces conditions. On remarque que la mesure du tungstène dans la roche numéro 6 est due à un pic interférant d'origine inconnue.

Au tableau 5.3 suivant, on compare les limites de détection [12] pour 25 cycles et 1 cycle. Une valeur de la concentration typique dans les roches est aussi présentée pour aider le lecteur à situer les autres valeurs.

	C _{ppm}	σ_s	σ_s	L _D 1cyc	L _D 25cyc	FACTEUR
F	1000	96	85	705	139	5.1
Ne	1300	536	516	4677	846	5.5
Al	80894	302	42	329	69	4.8
Ti	6414	969	729	11078	1195	9.3
Sc	22	.34	.15	.9	.25	3.6
V	125	8.2	7.8	51	13	3.9
Cr	50	7409	7409	56747	12150	4.7
Cu	56	619	619	7863	1015	7.7
Ge	1.3	64	63	531	103	5.1
Se	3	.86	.84	7.26	1.4	5.2
Kr	-	8.3	8.3	67	13.6	4.9
Rb	47	104	104	526	170	3.1
Rh	4	2.3	2.27	21	3.7	5.6
Pd	-	202	202	2527	331	7.6
Ag	.05	1.5	1.5	7.4	2.46	3
Sb	.62	4.1	4.1	55	6.7	8.2
Ba	490	4845	4845	32519	7945	4.1
Ce	152	250000	250000	-	410000	-
Gd	9	137	134	1261	220	5.7
Dy	4.1	.46	.44	3.4	.72	4.7
Er	1.6	1.1	1.1	8	1.8	4.4
Yb	2.1	5.2	5.1	36	8.36	4.3
Hf	5	.2	.13	.53	.21	2.5
W	19.4	1249	1249	1040	2049	4.9
Ir	.00001	341	341	2476	560	4.4
Pt	.001	19	19	123	31	3.9
Hg	.02	48700	48700	81500	47000	1.7
Tl	.3	2596	2596	4219	653	6.4

Tableau 5.3 Valeurs médianes mesurées des concentrations et limites de détection des dix roches analysées.

C_{ppm} : concentration médiane mesurée après 25 cycles, ou valeur de la littérature. Il arrive qu'une roche contienne des quantités élevées d'un éléments particulier, mais ici une seule valeur pour toutes les roches est présentée.

σ_s : erreur associée à cette mesure (1 écart type)

σ'_s : erreur associée à la mesure corrigée pour la contribution du pic même, i.e. l'écart type dû aux fluctuations statistiques du bruit de fond sous le pic.

L_d : limite de détection calculé par $1.64 \times \sigma'_s$ pour 1 cycle et pour 25 cycles.

F : facteur de diminution de la limite de détection

La valeur moyenne du facteur d'amélioration des limites de détection est égale à 4.92; ce qui est proche de 5 qui est la limite théorique de ce facteur pour 25 cycles.

On constate que même avec des paramètres d'expérience compromis pour pouvoir analyser 28 éléments ensemble, il existe des roches où, un éléments n'est pas détectable par une analyse traditionnelle car sa concentration est plus basse que sa limite de détection. Il a fallu utiliser la nouvelle méthode pour pouvoir détecter les éléments suivants dans les roches mentionnées.

<u>ELEMENT</u>	<u>ROCHES</u>
FLUOR	1,3,5,8,9,10
VANADIUM	3,8
DYSPROSIUM	1,5,6,7,8
ERBIUM	1,2,3,9,10
HAFNIUM	7

Dans la même veine, on remarque qu'en améliorant la limite de détection d'un élément, la technique baisse l'erreur associée à la mesure pour permettre une certitude accrue [12].

5.5 CONCLUSION

Avec la méthode d'activation pseudo-cyclique, nous avons réussi une amélioration de la limite de détection d'un facteur de 4.92 en moyenne pour les 28 éléments recherchés dans les roches. Ce facteur est très voisin de la limite théorique de cinq que l'on pourrait espérer atteindre dans le cas de vingt-cinq analyses répétées sans augmentation du bruit de fond.

La technique a servi pour les roches qui contiennent beaucoup d'aluminium, d'autres substances pourraient être analysées dans un contexte semblable.

Il est évident que la période $t_{1/2}$ de l'isotope générant le bruit ne doit pas dépasser les 15 minutes, car il n'est pas pratique d'attendre 30 ou 45 minutes pour commencer un nouveau cycle. Mais une application possible serait d'analyser le fluor (11 secondes) dans les os des humains qui contiennent beaucoup de calcium (9 minutes). Dans une expérience semblable on peut analyser une trentaine d'échantillons avec un temps de cycle égal à 18 minutes.

Le système que nous avons construit est fiable et facile à utiliser et permet donc une utilisation accrue de la technique pseudo-cyclique.

Pour conclure, on affirme que la technique pseudo-cyclique représente un outil de valeur pour la recherche et pour les analyses où le bruit est particulièrement élevé comme dans les cas de matrices complexes que sont les roches.

Il a été nécessaire de développer un tel système à notre laboratoire et nous avons été les premiers qui ont su adopter la technique et l'utiliser pour des analyses. Ce

système maintenant s'ajoute à l'équipement de base du laboratoire. On espère que les personnes intéressées feront leur outil et que la technique sera utilisée de manière routinière puisque cela est le vrai indicateur de son succès.

REFERENCES

- 1) Spyrou, N.M.
J. Radioanal. Chem. Vol.61 # 1,2 p.211-214 (1981)
- 2) F.Guinn
Cyclic Neutron Activation Analysis
Radiochem. Radioanal. Letters 44,3/133-138/1980
- 3) F.C. Ernst, E.L.Hoffman
Development of Automated Analytical Systems
for Large Throughput
J.Radioanal.Chem. Vol.70 # 1,2 (1982) p.527-537
- 4) M.M.Minor, W.K.Hensley, M.M.Denton, S.R.Garcia
An Automated Activation Analysis System
J.Radioanal.Chem. Vol.70 # 1,2 (1982) p.459-471
- 5) G.D.Burholt, E.A.Y.Caesar, T.C.Jones
The Fast Cyclic Activation System for Neutron
Activation Analysis in the University of London Reactor
Nuclear Instruments and Methods 204(1982)p.231-234
- 6) Chart of the Nuclides
General Electric Company, Nuclear Energy Group
175 Curtner Ave, San Jose California 95125 USA
- 7) table of isotopes, Seventh Edition.
C.Michael Lederer, Virginia S. Shirley.
Wiley-Interscience publication USA-1978.

- 8) G.Kennedy and K.Touhouche
Determination of Erbium in Silicate Rocks
at the 1 ppm Level
Institut de Génie Energétique, Ecole Polytechnique
Montréal, Québec, Canada, H3C-3A7
- 9) K.Govindaraju, Vandoeuvre-Lès-Nancy, FRA.
GEOSTANDARDS NEWSLETTER Vol. VIII
Special Issue July 1984 ISSN 0150-5505
- 10) GEOSTANDARDS NEWSLETTER Vol.4 # 1, Avril 1980 p.49 à 139
- 11) S.J.Farry
Cumulative Neutron Activation Analysis for
the Improved Detection of Short Lived Nuclides
J.Radioanal.Chem. Vol.75 # 1,2 (1982) p.253-258
- 12) Lloyd A.Currie
Limits For Qualitative Detection and Quantitative
Determination
ANALYTICAL CHEMISTRY Vol.40 # 3, March 1968 p.586-593

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL



3 9334 00290850 5