

Analyse par activation

par N. CHEVARIER et J. TOUSSET,
Université Claude-Bernard Lyon-1
Villeurbanne.

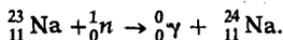
L'analyse par activation est la plus ancienne des méthodes nucléaires d'analyse puisqu'elle remonte aux travaux de Von HEVESY et LEVI en 1936, deux ans après la découverte de la radioactivité artificielle par Frédéric et Irène JOLIOT-CURIE.

Le principe de l'analyse par activation est le suivant :

L'échantillon à analyser est irradié dans un flux de particules appropriées. Les éléments qu'il contient subissent des réactions nucléaires, conduisant à la création d'isotopes radioactifs caractéristiques des éléments bombardés. L'identification des isotopes radioactifs permet de connaître la nature des éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative). La mesure de l'intensité de leur rayonnement permet d'en connaître la teneur (analyse quantitative). Par exemple, dans un échantillon contenant des traces de sodium, l'irradiation aux neutrons thermiques provoque la réaction nucléaire $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$ (1). Le sodium-24 ainsi produit est un noyau radioactif de période 15 heures qui émet deux gamma caractéristiques d'énergie respective 1,396 MeV et 2,754 MeV. La mesure de cette radioactivité permet d'identifier (de par l'énergie des gamma) le ^{24}Na donc de signaler la présence du ^{23}Na « parent » dans l'échantillon, l'intensité du rayonnement permettra de déterminer sa teneur.

Nous reviendrons plus en détail sur les méthodes d'analyse par activation mais tout d'abord retraçons le développement de cette technique.

(1) Cette écriture de réaction nucléaire est conventionnelle. Il serait aussi correct, mais non habituel, d'écrire :



Dans ce cas particulier, le (ou les) γ émis (dit(s) prompt(s)) correspond(ent) à la désexcitation rapide du noyau de sodium 24 qui est formé par la capture neutronique dans un état excité. On pourrait aussi écrire en décomposant :



UN PEU D'HISTOIRE.

Le développement d'une discipline scientifique et les différents facteurs qui contribuent à ce développement peuvent être appréhendés quantitativement de différentes manières. Un critère peut être le nombre de publications qui lui sont consacrées. Des études intéressantes à cet égard ont été publiées récemment [1] dont la fig. 1 illustre les résultats. Sur cette figure sont comparées les croissances respectives de l'analyse par activation et de la chimie analytique. Leur développement est exponentiel, mais si le taux de croissance (de 1945 à 1980) peut, en chimie analytique, être considéré comme régulier, le nombre de publi-

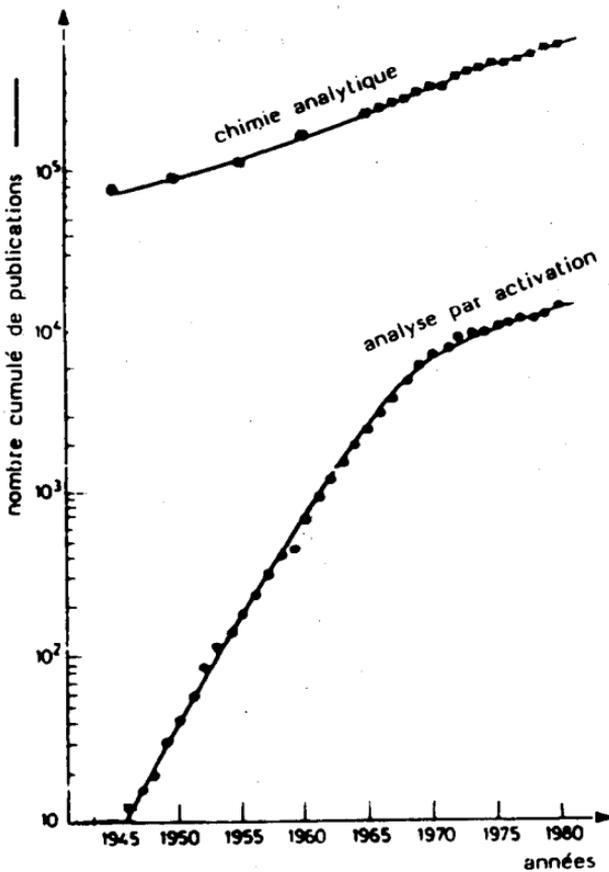


Fig. 1

cations doublant environ tous les 14 ans, on peut en analyse par activation, distinguer deux phases :

- une période d'évolution rapide (de 1945 à 1970) pendant laquelle le nombre de publications a doublé environ tous les deux ans,
- puis une phase, dite de maturité, dont l'évolution est comparable à celle de la chimie analytique.

Vers 1950, le moyen privilégié d'irradiations (hormis quelques sources de type Ra-Be) est le réacteur nucléaire et les mesures de radioactivité sont effectuées avec des compteurs Geiger-Muller, après séparation chimique. La spectrométrie gamma devient possible avec la diffusion des détecteurs à scintillation [NaI(Tl)] et, vers 1965, avec celle des détecteurs à semi-conducteurs [Ge(Li)] de haute résolution. L'électronique et l'informatique permettent enfin des traitements directs des spectres gamma et conduisent dans beaucoup de cas, à des analyses non destructives. Par ailleurs, les moyens d'irradiation s'élargissent aux petits générateurs de neutrons de 14 MeV et à des accélérateurs (cyclotrons, Van de Graaff,...) rendus souvent plus disponibles, par un moindre usage, par les physiciens nucléaires.

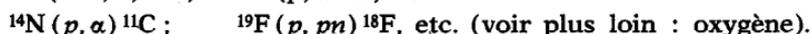
En France, indépendamment de plusieurs laboratoires bien équipés pour ce genre d'analyse (C.E.A. Saclay et C.E.N. Grenoble, en particulier), un Centre d'Analyse fut créé à Saclay, en 1968 : le Laboratoire Pierre-Süe, résultat d'une collaboration C.E.A.-C.N.R.S. et dont la vocation est de réaliser des analyses par activation ou d'aider à leur réalisation. Depuis 1974, fonctionne à Orléans, un cyclotron mis en place par le C.N.R.S. pour l'analyse par activation. Plusieurs laboratoires industriels français sont équipés de générateurs de neutrons de 14 MeV ou de sources de neutrons (^{252}Cf , en général).

LE PRINCIPE DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION : CREER DES RADIOELEMENTS.

L'échantillon est soumis à un flux de particules (neutrons lents ou rapides, protons, deutons, particules alpha, ...), des réactions nucléaires variées se produisent sur les divers noyaux constituants, ce seront essentiellement :

- des réactions (n, γ) avec les neutrons lents, comme par exemple :
 $^{75}\text{As} (n, \gamma) ^{76}\text{As}$,
- des réactions (n, p), (n, α) et ($n, 2n$) avec des neutrons rapides ; par exemple :
 $^{16}\text{O} (n, p) ^{16}\text{N}$
 $^{59}\text{Co} (n, \alpha) ^{56}\text{Mn}$
 $^{63}\text{Cu} (n, 2n) ^{62}\text{Cu}$,

— des réactions avec des particules chargées (avec éjection de neutrons, mais aussi de protons, d'alphas, etc.); par exemple :



L'évolution de ces populations nucléaires radioactives en cours d'irradiation est facile à exprimer quantitativement. Soient :

— N le nombre des noyaux radioactifs, présents à l'instant t , qui sont caractérisés par la constante radioactive λ et la

$$\text{période } T \left(T = \frac{\text{Ln}2}{\lambda} \right),$$

— n le nombre de noyaux de l'isotope-cible sur lequel peut se faire la réaction intéressante,

— Φ le flux de particules incidentes (en nombre $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le nombre n est lié à la masse m (en g) de l'élément à doser par la relation :

$$n = \frac{m f \mathcal{K}}{M}$$

M est la masse molaire (g) de l'élément recherché et f le facteur d'abondance isotopique de l'isotope cible. \mathcal{K} est le nombre d'Avogadro.

Par exemple, pour doser du cuivre on pourra utiliser la réaction ${}^{63}\text{Cu} (n, \gamma) {}^{64}\text{Cu}$. Ce cuivre 64 a une période de 12,7 heures. Le cuivre-63 a une fraction d'abondance f de 0,692 dans le cuivre naturel. Donc un microgramme de cuivre contient :

$$n = \frac{10^{-6} \times 0,692 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{63,5} = 6,55 \cdot 10^{15} \text{ noyaux cible de } {}^{63}\text{Cu}.$$

La population N de noyaux radioactifs évolue dans le temps pour deux raisons. La première est qu'elle est constituée de noyaux instables, le taux d'évolution dN/dt comprend donc un terme négatif : $-\lambda N$ (par définition même de λ). La seconde raison est que les réactions nucléaires créent de nouveaux noyaux, proportionnellement à n et à Φ , soit à un taux $+\sigma n \Phi$. Le coefficient σ (en cm^2) s'appelle la section efficace de la réaction. Il s'exprime souvent en barns (1 barn = 10^{-24} cm^2).

On a donc :

$$dN/dt = \sigma n \Phi - \lambda N$$

soit :

$$N(t_{irr}) = \frac{n \sigma \Phi}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_{irr}}).$$

Ce taux dN/dt se réduit naturellement à $-\lambda N$ dès que l'irradiation est arrêtée. La population N décroît donc après irradiation suivant l'exponentielle :

$$N(t_{irr} + t_{repos}) = N(t_{irr}) \cdot e^{-\lambda t_{repos}}$$

soit au total :

$$N(t_{irr} + t_{repos}) = \frac{n \sigma \Phi}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) e^{-\lambda t_{repos}}.$$

A cette population N est associée une radioactivité a telle que $a = \lambda N$, dont la mesure ne pourra se faire qu'avec une efficacité ε (angle solide de détection, efficacité intrinsèque du détecteur, rapport de branchement du rayonnement détecté,...). Le nombre de coups comptés C pendant une durée t_C s'écrira ainsi :

$$C = \varepsilon n \sigma \Phi (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) \int_{t_{repos}}^{t_{repos} + t_C} e^{-\lambda t} dt$$

soit :

$$C = \frac{\varepsilon m f \mathcal{H} \sigma \Phi}{\lambda M} (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) e^{-\lambda t_{repos}} (1 - e^{-\lambda t_C})$$

souvent réduite à :

$$C = \frac{\varepsilon m f \mathcal{H} \sigma \Phi}{M} (1 - e^{-\lambda t_{irr}}) e^{-\lambda t_{repos}} \cdot t_C.$$

Les différentes phases que nous venons de décrire sont représentées sur la fig. 2.

Si l'on irradie en même temps que l'échantillon un étalon et si le comptage de l'activité est fait dans des conditions identiques :

$$m_{ech} = m_{et} \frac{C_{ech}}{C_{et}}.$$

L'analyse est donc comparative. On notera bien que la méthode étant nucléaire, aucune interférence chimique n'est à craindre. L'étalon cuivre par exemple pour le dosage de traces de cuivre dans un échantillon d'aluminium peut être un prélèvement d'une solution étalonée de sulfate de cuivre.

Suivant les moyens d'irradiation dont il dispose, l'analyste peut jouer sur la sélectivité et la sensibilité du dosage mais sou-

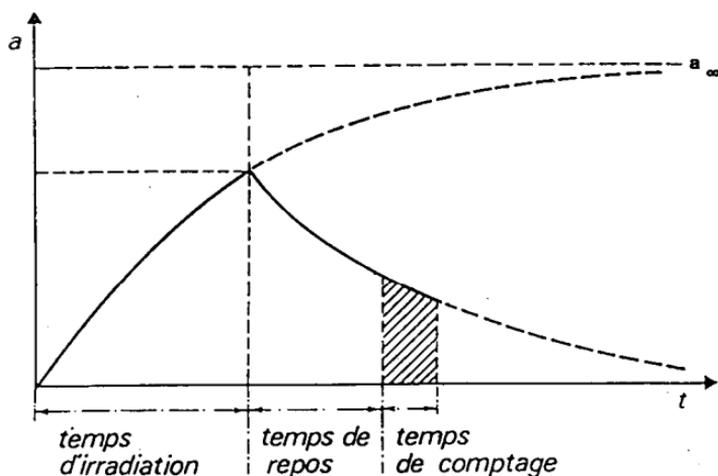


Fig. 2

lignons immédiatement l'une des caractéristiques essentielles de l'analyse par activation qui est sa *sécurité*. Dans la plupart des cas, les échantillons subissent après irradiation un traitement dont l'objet est d'éliminer la pellicule superficielle constituant une couche de contamination. Après cette opération la mesure ne portera que sur les atomes radioactifs. La formation d'une nouvelle pellicule de contamination (oxydation par exemple), ou la pollution lors de l'opération de décapage (outil ou réactif) seront sans influence, le dosage s'opérant par la seule mesure de la radioactivité. On s'affranchit ainsi de toutes les causes d'erreurs rencontrées en analyse des traces : pureté des réactifs, contamination lors de la manipulation.

LES NEUTRONS THERMIQUES : LA PARTICULE LA PLUS UTILISEE.

L'analyse par activation aux neutrons thermiques présente un grand intérêt : la réaction (n, γ) la plus probable a souvent des sections efficaces importantes, plusieurs barns, le flux disponible de neutrons atteint 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹ dans de nombreux réacteurs, il peut être considéré comme homogène dans de grands volumes et, est de plus, peu perturbé en général par la présence de l'échantillon.

Nous prendrons un exemple : le dosage de l'arsenic en contrôle de pollution. L'arsenic ayant des teneurs de quelques pour cent dans des minerais d'or ou de cuivre, un contrôle de pollution est nécessaire sur l'eau, le sol des régions entourant les usines d'extraction, mais aussi sur les ouvriers et les enfants natifs de la région. L'irradiation des prélèvements (eau, sol, che-

veux) est effectuée dans un réacteur à neutrons. L'arsenic étant un élément mono-isotopique, la seule réaction possible avec les neutrons thermiques est $^{75}\text{As}(n, \gamma)^{76}\text{As}$ ($\sigma = 4,3$ barns). Le radio-élément ainsi formé a une période de 26,3 heures, c'est un émetteur β^- . Cette désintégration β^- alimente des niveaux excités du ^{76}Se . Au cours du dosage, l'isotope ^{76}As est caractérisé par la transition donnant l'émission gamma de 559 keV (le schéma de désintégration de ^{76}As est donné en encart sur la fig. 3).

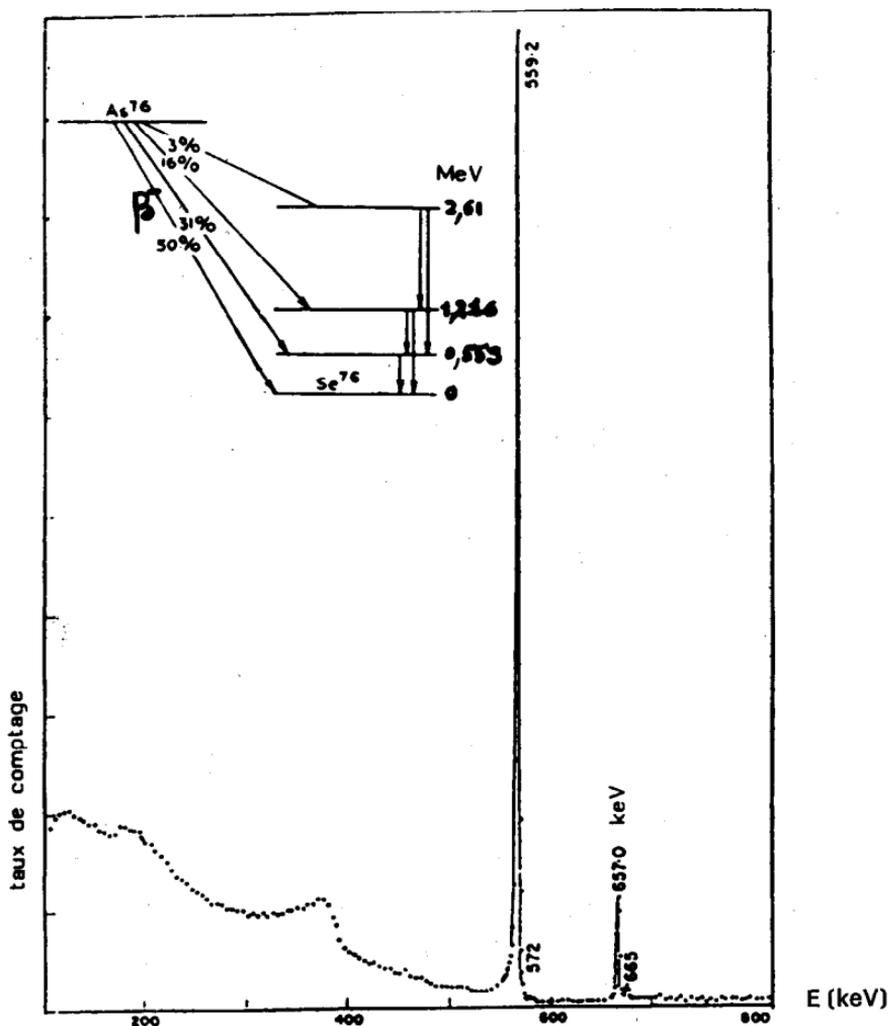


Fig. 3. — Spectre du rayonnement γ de ^{76}As .

En pratique, le dosage se déroule ainsi. Les prélèvements sont placés dans des capsules de polyéthylène et sont irradiés ainsi que des étalons (ampoules de quartz) contenant des fractions aliquotes de solution de 100 $\mu\text{g/l}$ d'arsenic. Le temps d'irradiation est au maximum de une heure, l'activité en fin d'irradiation est donc 0,026 a_{∞} (a_{∞} étant l'activité à saturation obtenue dans le cas où le temps d'irradiation est grand devant la période du radioélément). La durée d'irradiation est optimisée de façon à avoir une bonne sensibilité, tout en évitant la formation dans la matrice de radioéléments de longue période qui risqueraient d'interférer. La mesure d'activité est faite après un temps de repos de 24 heures, donc l'activité en ^{76}As au moment de la mesure est environ la moitié de l'activité en fin d'irradiation. La mesure

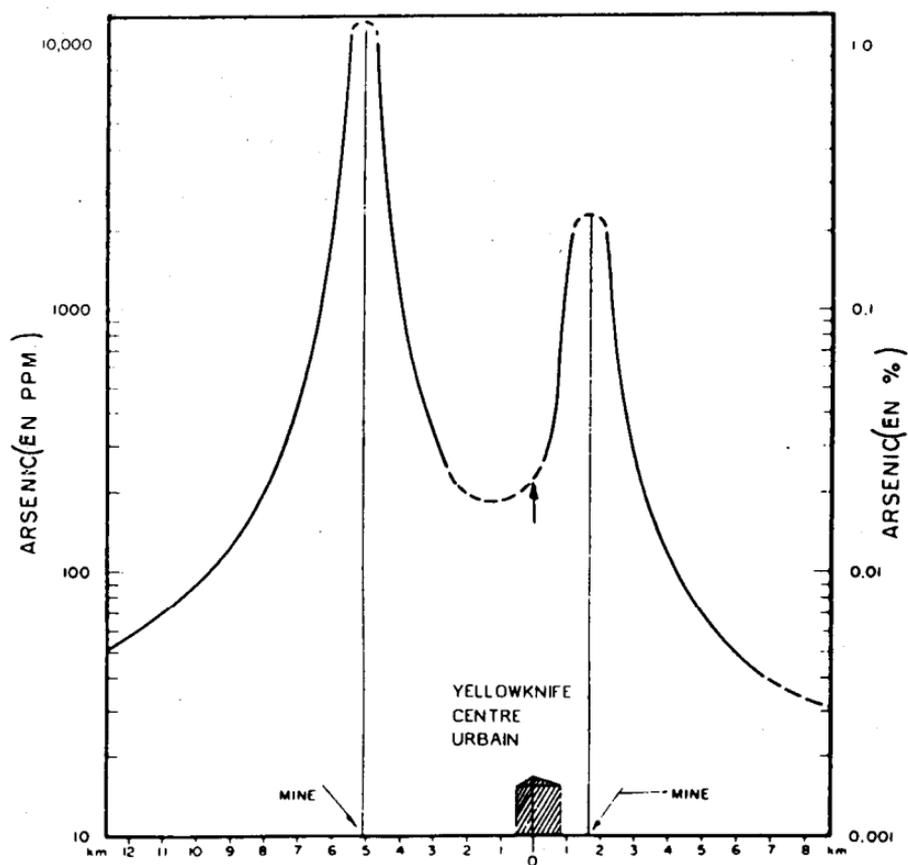


Fig. 4. — Distance.

relative de l'intensité de la raie gamma à 559 keV de l' ^{76}As est effectuée pour un temps de comptage de 10 minutes (petit devant la période du radioélément) sur les échantillons et les étalons. Le système de détection utilisé est un détecteur semi-conducteur Ge(Li) couplé à un analyseur multicanaux. Un exemple de spectre gamma mesuré est représenté sur la fig. 3.

Notons qu'en particulier pour les prélèvements au niveau du sol, la radioactivité créée sur les autres éléments peut interférer, il est alors nécessaire d'isoler par séparation chimique le radioélément ^{76}As à compter. Cette séparation chimique de l'arsenic après activation, est rendue aisée par addition d'arséniate inactif jouant le rôle d'entraîneur. Après séparation, la mesure d'activité en ^{76}As permet le dosage.

L'analyse par activation permet de doser l'arsenic avec une bonne reproductibilité jusqu'à des concentrations de 0,01 ppm (1 ppm = 10^{-6} g/g). Dans le cas des mines de Yellowknife au Canada [2], on a pu ainsi délimiter la zone de pollution au niveau du sol (fig. 4) et montrer que, alors que la concentration moyenne en arsenic dans les cheveux chez les adultes et les enfants est de 0,38 et 0,23 ppm, elle atteint pour les ouvriers de la mine 32,5 ppm et pour les enfants natifs de la région de Yellowknife 3 ppm.

POURQUOI D'AUTRES PARTICULES QUE LES NEUTRONS ? LA REPONSE PAR UN EXEMPLE : LE DOSAGE DE L'OXYGENE.

La plupart des analyses par activation se réalisent avec des neutrons lents. Plus de 75 éléments peuvent être dosés, dont plus de 60 à des teneurs de 10^{-8} à 10^{-11} g (2). Cependant, la sensibilité atteinte pour certains éléments est insuffisante (plomb, magnésium, nickel, fer, oxygène,...) et le dosage est même impossible pour d'autres, soit parce que le radioélément produit a une trop courte période (ou trop longue), soit parce que la section efficace est trop faible et l'isotope-cible trop peu abondant. Il est alors possible de fabriquer un autre radioélément à partir d'un isotope

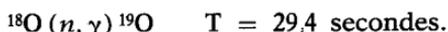
(2) Les limites de dosage sont souvent exprimées en unités relatives : g.g⁻¹, ppm (parties par million) atomiques (en spectrométrie de masse souvent) ou massiques (en analyse par activation), ppb (parties par billions : attention ! pas le billion français ! mais en fait 10^{-9} , c'est-à-dire parties par milliard).

Cependant, ces limites peuvent être exprimées en valeur absolue, représentant la plus petite masse dosable. Doser 10^{-11} g d'arsenic dans quelques cheveux ou dans un gramme de silicium ne correspond pas au même nombre de ppm, bien que ce soit une limite de dosage accessible dans les deux cas. Cette limite, en l'absence d'interférences sérieuses, est essentiellement liée à la statistique de comptage.

abondant en changeant la réaction nucléaire c'est-à-dire les caractéristiques des particules incidentes, qui deviendront soit des neutrons rapides, soit des ions, soit des photons gamma de haute énergie.

L'exemple du dosage de l'oxygène illustre cette démarche. Son importance tant sur le plan de la recherche fondamentale, de la métallurgie et de la technologie des semi-conducteurs que sur le plan économique a suscité la mise en place au niveau européen d'une structure où industriels et chercheurs de différents laboratoires ont confronté leurs résultats. Examinons quelle réaction nucléaire peut permettre ce dosage, la carte des noyaux autour de l'oxygène (fig. 5) guidant ce choix.

Les neutrons thermiques fournis par les réacteurs donnant essentiellement naissance à la réaction (n, γ) , on est conduit à la seule réaction utilisable :



Cette production d'oxygène-19 est très défavorisée par l'abondance isotopique de ^{18}O (0,204 %) et par la section efficace de cette réaction $\sigma = 0,2$ mb. De plus, compte tenu de la courte période de ^{19}O , il est difficile de faire un comptage sélectif sur l'émission gamma (0,112 ; 0,200 et 1,366 MeV) avec une sensibilité suffisante. Cette réaction n'a donc que peu d'utilité pour le dosage de l'élément oxygène. Elle a cependant été utilisée pour le dosage de l'isotope-18 dans des études chimiques et biologiques utilisant cet isotope comme traceur en concurrence avec la spectrométrie de masse.

Les neutrons rapides de 14 MeV produits par de petits générateurs produisent la réaction (n, p) sur ^{16}O (abondance isotopique 99,759 %) :



Malgré la courte période de ^{16}N , cette réaction a été et est encore très utilisée pour les dosages de routine de l'oxygène. La raison en est la facile production de ces neutrons mais surtout l'exceptionnelle énergie des gamma émis par l'azote-16 (6,13 et 7,11 MeV) qui conduit à une détection aisée. Des dispositifs très variés d'irradiation ont été construits : pneumatiques rapides, cibles mobiles permettant même un décapage sérieux et nécessaire de l'échantillon avant comptage.

Les opérations sont très simples et se déroulent généralement de la façon suivante :

- envoi, par un système pneumatique rapide, de l'échantillon à analyser et d'un étalon. La masse de l'échantillon varie entre 1

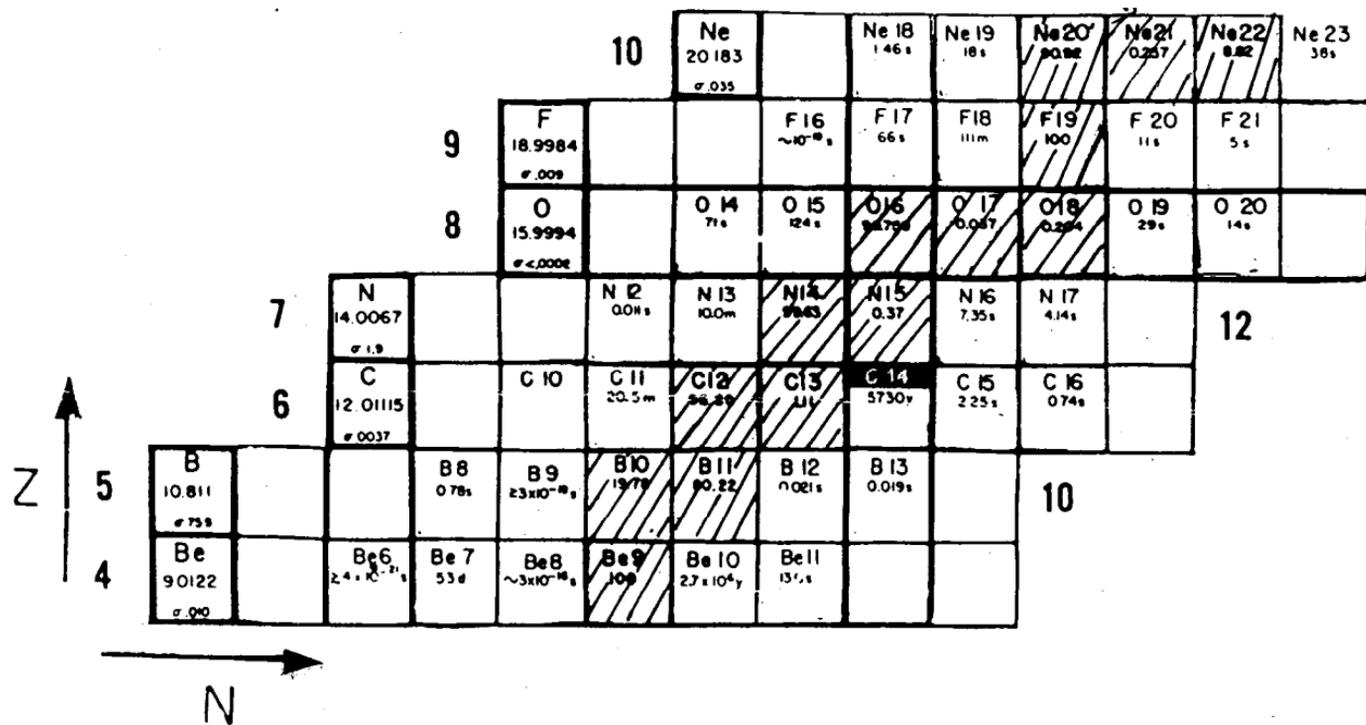


Fig. 5. — Tableau des isotopes.
Les isotopes stables sont représentés en hachurés.

et 50 g généralement. L'étalon est un composé oxygéné défini (masse : quelques centaines de mg),

- irradiation : entre 5 et 20 secondes,
- retour très rapide (0,5 à 2 secondes) et comptage simultané, avec 2 systèmes étalonnés, des gamma d'énergies supérieures à 4,5 MeV avec un gros compteur NaI.

L'analyse est rapide et non destructive, les résultats peuvent être obtenus en quelques minutes et se prêtent bien par exemple à une étude statistique permettant, si nécessaire, une amélioration notable de la précision. Il est actuellement possible de descendre raisonnablement au $\mu\text{g/g}$, mais il est alors nécessaire de faire un assez grand nombre de détermination sur le même échantillon pour obtenir une reproductibilité acceptable ; exemple : $1,6 \pm 0,4 \mu\text{g/g}$ avec 60 déterminations.

Il est d'ailleurs, à ce niveau-là, nécessaire de tenir compte de deux facteurs parasites importants que sont :

- l'oxygène superficiel,
- les noyaux de recul ^{16}N créés dans l'air environnant l'échantillon pendant l'irradiation ou dans les parois du container.

Le tableau ci-après donne les teneurs en oxygène mesurées sur des échantillons de mêmes provenances mais dans des conditions expérimentales différentes. Il illustre la nécessité d'un décapage superficiel avant comptage.

	Teneur en oxygène
Irradiation dans l'air	17,8 $\mu\text{g/g}$
Irradiation dans l'azote	9,4 $\mu\text{g/g}$
Irradiations dans container en polyéthylène	7,7 $\mu\text{g/g}$
Après décapage	1,6 $\mu\text{g/g}$

En résumé, les neutrons permettent un dosage massique rapide et non destructif mais de sensibilité somme toute limitée. C'est l'emploi des particules chargées et des photons gamma qui va permettre de franchir une étape importante en sensibilité.

L'emploi des particules chargées présente les caractéristiques suivantes :

Leur forte interaction avec la matière conduit à un parcours limite statistiquement bien défini (2 mm dans l'aluminium pour des protons de 20 MeV, 900 microns dans le silicium pour des particules alphas de 50 MeV,...). Cette perte rapide de l'énergie a pour conséquence une variation rapide dans l'épaisseur de l'échan-

tillon des sections efficaces de réaction. Ce phénomène qui se traduit par une activation hétérogène d'un échantillon homogène, rend l'analyse par activation par particules chargées très différente des analyses par neutrons et même par photons gamma pour lesquelles l'échantillon est généralement supposé irradié globalement de façon homogène.

Il est à noter que beaucoup de réactions sont à seuil. Il est donc souvent possible d'éliminer parmi celles qui pourraient être gênantes, les réactions dont le seuil est élevé en utilisant une énergie incidente faible. De plus, ces particules chargées rencontrent une barrière coulombienne augmentant avec le numéro atomique Z de la cible, il est possible de provoquer des réactions sur les éléments légers comme l'oxygène sans activer la matrice.

Les principales réactions possibles sont :

$^{16}\text{O} (p, \alpha) ^{13}\text{N}$	Seuil 5,5 MeV	T = 9,97 minutes
$^{18}\text{O} (p, n) ^{18}\text{F}$	Seuil 2,6 MeV	T = 110 minutes
$^{16}\text{O} (t, n) ^{18}\text{F}$	Exoénergétique	T = 110 minutes
$^{16}\text{O} (\alpha, pn) ^{18}\text{F}$	Seuil 20,4 MeV	T = 110 minutes
$^{16}\text{O} (^3\text{He}, p) ^{18}\text{F}$	Exoénergétique	T = 110 minutes

La production de fluor-18 a conduit aux meilleures sensibilités de détection (de 10^{-9} à 10^{-8}) avec des hélions-3 grâce à la sélectivité que procure l'isolement chimique du radioélément avant son comptage rendu possible par la période assez longue. Dans des échantillons de silicium très purs, on a pu mesurer des teneurs de 7 ppb (1 ppb = 10^{-9} g/g). En ce qui concerne l'oxygène dans le silicium, on a montré que l'accord entre la méthode d'activation et celle de l'absorption infrarouge est satisfaisante jusqu'à 1 ppm, mais qu'en dessous, la méthode infrarouge est trop proche de la limite de sensibilité.

Les photons gamma de freinage apportent une contribution au dosage de traces d'oxygène comparable et complémentaire à celle des particules chargées. Ces photons sont créés par ralentissement rapide d'électrons énergétiques issus généralement d'un accélérateur linéaire (ce peut être aussi un béta-tron, un micro-tron, etc.). Leur spectre énergétique est continu à partir de l'énergie maximale des électrons. Les énergies utilisées varient entre 15 et 50 MeV, avec des intensités de l'ordre de 50 μA . Ces photons gamma sont très pénétrants. Ce fait rend plus simple l'éta-lonnage. La réaction la plus utilisée pour le dosage de l'oxygène est :

$^{16}\text{O} (\gamma, n) ^{15}\text{O}$	T = 124 s	Seuil : 15,7 MeV
---	-----------	------------------

La courte période de ^{15}O pose quelques problèmes tant sur le plan du décapage après irradiation, que sur celui des sépara-

tions chimiques éventuellement nécessaires pour séparer cet émetteur β^+ des autres radio-isotopes gênants. Le principal intérêt de cette réaction est la grande sensibilité obtenue. Un exemple intéressant est le dosage de l'oxygène dans le sodium utilisé comme réfrigérant dans les réacteurs nucléaires. Le sodium est coulé, sous vide poussé, dans une capsule en aluminium et la capsule est scellée par bombardement électronique. Après activation à travers l'aluminium, on découpe la capsule et on prélève l'échantillon à doser, l'oxydation possible du sodium n'ayant alors aucune influence sur le résultat du dosage.

En conclusion, les neutrons rapides de 14 MeV permettent un dosage de l'oxygène pour des teneurs supérieures au ppm ; c'est une solution rapide, non destructive, peu onéreuse dans le cas de grandes séries. Pour le dosage d'ultratraces (ordre du ppb), l'emploi des particules chargées et des photons gamma apportent une meilleure réponse.

LES ATOUTS MAJEURS DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION : LA SECURITE ET LA SENSIBILITE.

L'analyse par activation est encore aujourd'hui une des méthodes d'analyse les plus sensibles. Par exemple dans des produits purs (Al, Mg, Ti, Si,...) plus de quarante éléments peuvent être systématiquement dosés à des concentrations de 10^{-6} à 10^{-12} . Les sensibilités peuvent varier dans de larges limites suivant les durées d'irradiation et de comptage, les flux disponibles et surtout les interférences (gamma trop proches en énergie).

Le tableau suivant illustre dans le cas d'échantillons d'aérosols quelques limites de détection.

$t_{\text{irr}} = 5 \text{ minutes}$ $t_{\text{repos}} = 3 \text{ minutes}$			$t_{\text{irr}} = 2 \text{ à } 5 \text{ heures}$ $t_{\text{repos}} = 20 \text{ à } 30 \text{ heures}$		
Elément	Radio-élément	Limite de détection (en 10^{-9} g)	Elément	Radio-élément	Limite de détection (en 10^{-9} g)
Al	^{28}Al	40	K	^{42}K	75
Ca	^{49}Ca	1000	Ga	^{72}Ga	10
Ti	^{51}Ti	200	Sb	^{122}Sb	30
V	^{52}V	1	Sm	^{153}Sm	0,05
Cu	^{66}Cu	100	Au	^{198}Au	1

Une méthode d'analyse de traces n'a vraiment d'intérêt que si l'on est sûr d'éviter des contaminations en cours de prélève-

ment, transport et analyse de l'échantillon. L'analyse par activation présente cette sécurité de façon exceptionnelle. En effet, il suffit (dans le cas d'échantillons solides) de décaper mécaniquement ou chimiquement l'échantillon *après* irradiation. Toute pollution au cours de décapage par l'outil, les réactifs ou l'atmosphère est sans importance puisque l'analyse est réalisée par la mesure de la radioactivité. Un bon exemple est le dosage de traces d'oxygène dans des matériaux purs, pour lesquels l'oxyde superficiel peut représenter beaucoup plus d'oxygène qu'il n'y en a à l'intérieur. Ne pas pouvoir tenir compte correctement de cet oxygène de contamination superficiel n'aurait guère de sens.

On peut aussi dire dans le même ordre d'idées que la sensibilité peut être augmentée par séparation chimique du radioélément à compter. Cette séparation sera rendue aisée par l'addition de l'élément correspondant jouant le rôle d'entraîneur. Par exemple, dans le dosage du cuivre par la réaction $^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$, on peut séparer la fraction cuivre pour un comptage plus facile du ^{63}Cu en ajoutant à la trace de cuivre à doser (après irradiation naturellement) quelques dizaines de milligrammes d'un sel de cuivre pour faciliter cet isolement chimique.

QUELQUES DOMAINES D'APPLICATIONS.

Il n'est pas douteux que le domaine favori d'application de l'analyse par activation est le dosage des très faibles quantités. Nous ne saurions trop rappeler l'énorme atout que possède la technique par l'alliance de la sensibilité et de la sécurité.

Ce domaine d'application est immense et très varié. Il ne s'agit donc ici que de l'illustrer avec quelques exemples qui peuvent se classer dans les rubriques suivantes :

- Les éléments à doser sont à très faibles teneurs dans des échantillons dont la masse est appréciable. C'est le cas le plus fréquent.
- L'échantillon à analyser est de très petite masse [films minces, cas de médecine légale (cheveux, poudre,...), puces de germanium, etc.].
- L'analyse doit être non destructive (archéologie, peintures, pierres précieuses, êtres vivants,...).
- On veut doser les isotopes séparément.

Un bon exemple de l'usage de l'analyse par activation a été l'analyse du sol lunaire, où l'élimination possible des contaminations superficielles prend tout son intérêt.

L'emploi de l'analyse par activation se rencontre dans beaucoup de secteurs de l'activité humaine, par exemple, de façon non exhaustive :

Recherches géophysiques.

- Analyse de météorites (rapport Ni/Cu, dosage de Ta, W et Ir,...),
- Analyse isotopique du plomb,
- Analyse de roches (sur le terrain avec sources isotopiques, analyse ponctuelle par activation au moyen de particules chargées,...),
- Eléments traces dans l'eau de mer.

Recherches en Toxicologie, Criminologie, Environnement.

- Dosage d'arsenic (à 10^{-10} g à mieux de 10 %),
- Dosage d'éléments lourds dans l'eau de mer (Hg, Sb,...),
- Dosage de Ba et Sb pour établir les distances de tirs avec une arme à feu ou l'identification du tireur,
- Recherches variées en laboratoire de police (tâches d'huile, boue, bandes adhésives,...),
- Analyse du pétrole pour identification du pollueur,
- Dosage du cuivre dans le beurre avant conservation,
- Dosage d'arsenic, de cuivre, de mercure,... dans le vin et les jus de fruits, dosage de brome dans le blé et les peaux d'oranges,...

En Archéologie.

- Analyse de pièces de monnaie,
- Analyse de poteries.

Dans les deux cas, l'histogramme des impuretés est un moyen puissant d'identification des ateliers de fabrication.

En Agriculture, en Biologie et en Médecine.

C'est très souvent le rôle des oligoéléments qui est étudié.

On sait, par exemple, que le manque de zinc et aussi de molybdène, cuivre et manganèse, retarde le développement d'arbres fruitiers.

- Dosage de sélénium, de tellure dans les tissus,
- Dosage du calcium « *in vivo* »,
- Dosage d'iode en routine,

- Dosage de sodium dans les ongles des nouveau-nés,...

Dans l'Industrie et les Laboratoires de Recherches.

- Elaboration et contrôle des métaux ultra-purs,
- Dosage des impuretés traces dans les semi-conducteurs (Si, Ge, AsGa),
- Dosage de routine,
- Dosage du fluor, de l'azote dans les plastiques et les huiles,...

PERSPECTIVES.

L'analyse par activation est entrée dans sa phase de maturité. Des améliorations dans le sens d'une augmentation de la précision et de la réduction des coûts sont certes encore à attendre. L'appareillage et l'instrumentation peuvent progresser (spectrométrie de rayons X des échantillons irradiés, meilleure utilisation des périodes courtes,...). Mais c'est surtout l'approfondissement et la continuité de son usage dans les Sciences de la Terre et en Archéologie, et spécialement dans le domaine biologique et médical et dans les Sciences de l'Environnement, qui doit retenir l'attention.

Le rôle de l'analyse par activation apparaît clairement au vu de ses qualités propres et de ses difficultés à travers ses diverses applications. Souvent utilisée pour sa seule sensibilité remarquable, elle est aussi jugée indispensable grâce à sa sécurité et à son absence d'interférences chimiques, dans les étalonnages de méthodes et dans les circuits d'inter-comparaisons. Elle est proposée pour l'étalonnage de la spectrométrie d'ions secondaires SIMS et des spectrométries de photoélectrons ESCA ou d'électrons Auger, par exemple dans le dosage de l'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. GIRARDI. — *J. of Radioanalytical Chem.*, 69, (1982), 15-25.
 - (2) *Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences*, 1978, I.A.E.A., Vienne, (1979).
-