



# THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Spécialité : Physique

*présentée par*

JULIEN PY

*pour l'obtention du titre de*

Docteur de l'université de Franche-Comté

*Sujet de la thèse :*

---

## Modélisation et développement d'un système d'analyse en ligne des transuraniens par spectrométrie de fluorescence X raies L

---

Soutenue publiquement le 8 décembre 2014  
après avis des rapporteurs et devant le jury

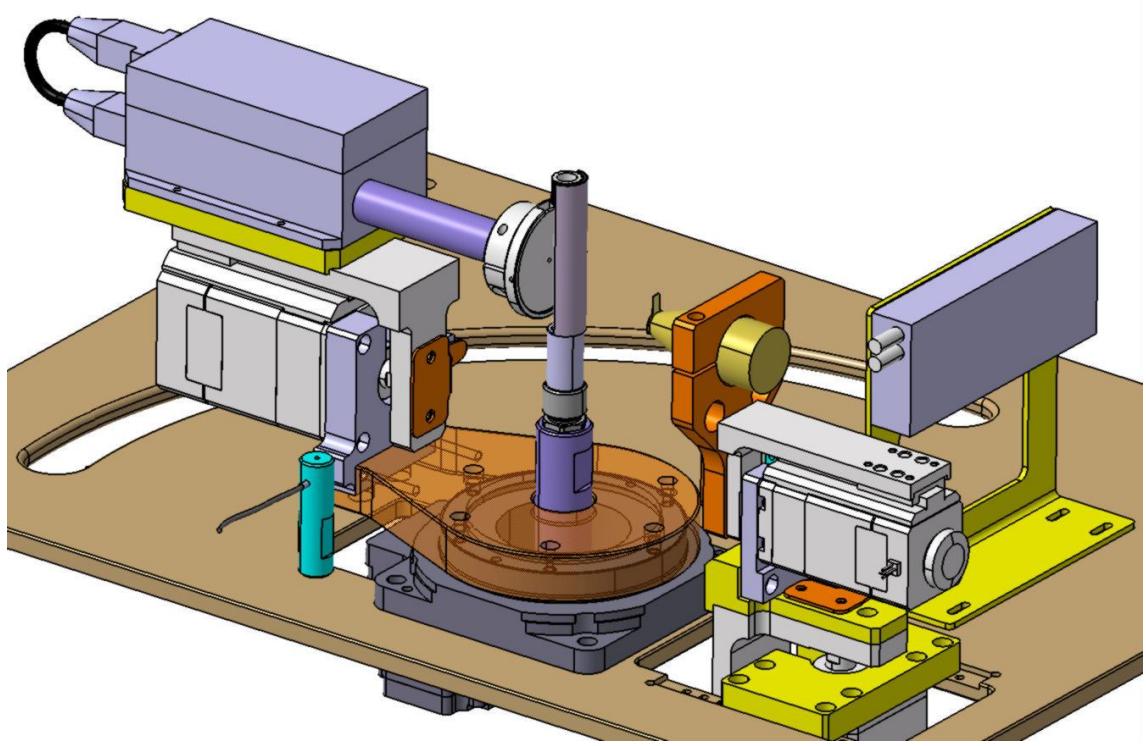
**Jean-Emmanuel GROETZ**  
**Jean-Charles HUBINOIS**  
**Marie-Christine LEPIY**  
**Philippe MOISY**  
**Philippe MORETTO**  
**Jean-Paul QUISEFIT**

Université de Franche-Comté  
CEA Valduc  
CEA Saclay  
CEA Marcoule  
Centre d'Études Nucléaire de Bordeaux Gradignan  
Université Paris Diderot

*Directeur de Thèse*  
*Encadrant CEA*  
*Rapporteur*  
*Examinateur*  
*Président du jury*  
*Rapporteur*

Commissariat à l'Énergie Atomique, DAM/DMA/SRPU/LCA  
F-21120 IS-SUR-TILLE

Université de Franche-Comté, Laboratoire Chrono-environnement,  
16 route de Gray F-25000 BESANCON



**Modélisation et développement d'un système  
d'analyse en ligne des transuraniens par spectrométrie  
de fluorescence X raies L**

**Julien PY**



“La vie, à ce qu'il semble, n'est facile pour aucun de nous, il faut avoir de la persévérence, il faut croire que l'on est doué pour quelque chose et ce but il faut l'atteindre coûte que coûte”

Marie Curie (1867-1934)



# Table des matières

|   |             |
|---|-------------|
| <b>Remerciements</b>  | <b>xii</b>  |
| <b>Abréviations</b>   | <b>xiii</b> |
| <b>Introduction générale</b>  | <b>xv</b>   |
| <b>Chapitre 1 Éléments d'analyse</b>  | <b>1</b>    |
| I Analyse par spectrométrie de fluorescence X-L . . . . .   | 3           |
| I.1 Un peu d' Histoire . . . . .  | 3           |
| I.2 Interaction matière-rayonnement . . . . .   | 3           |
| I.3 Principe de la fluorescence X . . . . .   | 9           |
| I.4 Configuration des systèmes d'analyse . . . . .  | 9           |
| I.5 Instrumentation . . . . .   | 13          |
| I.6 Synthèse : Analyse par fluorescence X raies L dispersive en énergie . . . . .   | 20          |
| II Analyse qualitative et quantitative par spectrométrie de fluorescence X . . . . .  | 20          |
| II.1 Analyse qualitative et approche de la quantification . . . . .   | 21          |
| II.2 Analyse quantitative et correction des effets de matrice . . . . .   | 23          |
| III Application à l'analyse en ligne et à l'analyse des actinides . . . . .   | 34          |
| III.1 Analyse en ligne . . . . .  | 34          |
| III.2 Analyse des actinides . . . . .   | 41          |
| IV Conclusion . . . . .   | 48          |
| <b>Chapitre 2 Requalification du spectromètre prototype de fluorescence X-L</b>   | <b>49</b>   |
| I Description du spectromètre prototype d'analyse expérimental de l'étude préliminaire . . . . .  | 51          |
| II Requalification du spectromètre d'analyse . . . . .  | 55          |
| II.1 Configuration du spectromètre de fluorescence X . . . . .  | 56          |
| II.2 Contrôle du caisson de protection et changement du générateur X . . . . .  | 56          |
| II.3 Étalonnage en énergie du détecteur . . . . .   | 56          |
| II.4 Largeur à mi-hauteur . . . . .   | 57          |
| II.5 Limites de détection et de quantification . . . . .  | 58          |
| II.6 Reproductibilité de la mesure . . . . .  | 59          |
| II.7 Présence d'effets de matrice . . . . .   | 60          |
| II.8 Angle d'ouverture du faisceau du générateur X . . . . .  | 60          |
| II.9 Origine et minimisation des pics parasites . . . . .   | 62          |
| III Conclusion . . . . .  | 65          |
| <b>Chapitre 3 Optimisation d'un spectromètre de fluorescence X-L par modélisation numérique : application à l'analyse de solutions non radioactives contenant les éléments Hg, Tl, Pb et Bi</b> | <b>67</b>   |
| I Méthode Monte-Carlo appliquée au transport de particules - Utilisation du code de simulation PENELOPE pour accélérer le développement du spectromètre . . . . .                               | 70          |
| I.1 Méthode Monte-Carlo . . . . .   | 70          |

|  |   |            |
|--|---|------------|
| I.2  | Sélection du code de simulation Monte-Carlo . . . . .   | 73         |
| I.3  | Présentation du code de simulation PENELOPE 2008 . . . . .  | 74         |
| II   | Quantification des éléments non radioactifs par simulation numérique . . . . .                          | 76         |
| II.1   | Modélisation du spectre de photons X émis par le générateur . . . . .                                   | 76         |
| II.2   | Qualification du code de simulation PENELOPE 2008 . . . . .   | 79         |
| II.3   | Influence du rayonnement incident . . . . .   | 81         |
| II.4   | Présence d'effets de matrice . . . . .  | 83         |
| II.5   | Méthodes de correction des effets de matrice . . . . .  | 85         |
| III  | Conception de 3 configurations . . . . .  | 93         |
| III.1  | Production d'un rayonnement monochromatique . . . . .   | 94         |
| III.2  | Configuration 1 avec un filtre . . . . .  | 95         |
| III.3  | Configuration 2 avec une cible secondaire en sortie du générateur X . . . . .                           | 101        |
| III.4  | Configuration 3 avec une cible secondaire disposée autour de la fenêtre d'entrée du détecteur . . . . . | 108        |
| IV   | Sélection de la configuration la plus adaptée . . . . .   | 113        |
| V  | Quantification des éléments thallium et bismuth avec la configuration 3 . . . . .                       | 115        |
| VI   | Conclusion . . . . .  | 116        |
| <b>Chapitre 4 Transposition et expérimentation des diverses configurations du spectromètre</b> |   | <b>117</b> |
| I  | 1 <sup>ère</sup> configuration : Filtre en Molybdène . . . . .  | 119        |
| I.1  | Description de la 1 <sup>ère</sup> configuration . . . . .  | 119        |
| I.2  | Écarts entre le système expérimental et la configuration 1 préconisée par la modélisation . . . . .     | 120        |
| I.3  | Expérimentation de la 1 <sup>ère</sup> configuration . . . . .  | 121        |
| II   | 2 <sup>ème</sup> configuration : Cible secondaire en ruthénium en sortie du générateur X . . . . .      | 129        |
| II.1   | Objectifs techniques de la 2 <sup>ème</sup> configuration expérimentale . . . . .                       | 129        |
| II.2   | Description de la 2 <sup>ème</sup> configuration expérimentale . . . . .                                | 129        |
| II.3   | Expérimentation de la configuration 2 . . . . .   | 132        |
| III  | 3 <sup>ème</sup> configuration : Cible secondaire en ruthénium juxtaposée autour du détecteur . . . . . | 149        |
| III.1  | Objectifs techniques de la 3 <sup>ème</sup> configuration . . . . .                                     | 149        |
| III.2  | Mise en oeuvre et description de la 3 <sup>ème</sup> configuration expérimentale . . . . .              | 149        |
| III.3  | Expérimentation de la 3 <sup>ème</sup> configuration . . . . .  | 153        |
| IV   | Conclusion - sélection de la configuration la plus adaptée pour les transuraniens . . . . .             | 168        |
| <b>Chapitre 5 Développement expérimental approfondi de la 3<sup>ème</sup> configuration</b>    |   | <b>171</b> |
| I  | Origines et amélioration de l'incertitude due aux paramètres instrumentaux et expérimentaux . . . . .   | 173        |
| I.1  | Origines de l'incertitude . . . . .   | 173        |
| I.2  | Exploitation des mesures de répétabilité et de reproductibilité . . . . .                               | 180        |
| II   | Traitement des spectres avec un logiciel de déconvolution . . . . .                                     | 182        |
| II.1   | Sélection du logiciel de déconvolution . . . . .  | 182        |
| II.2   | Traitement des spectres avec COLEGRAM . . . . .   | 182        |
| II.3   | Incertitude due aux traitements des spectres . . . . .  | 184        |
| II.4   | Étalonnage des éléments : thallium et bismuth avec COLEGRAM . . . . .                                   | 185        |
| III  | Solution avec des éléments en fortes concentrations relatives . . . . .                                 | 186        |
| III.1  | Solution composée de thallium et de bismuth . . . . .   | 186        |
| III.2  | Solution composée de platine et d'or . . . . .  | 188        |
| IV   | Influence de la matrice d'acide nitrique . . . . .  | 189        |
| V  | Conclusion . . . . .  | 190        |
| <b>Chapitre 6 Application à l'analyse de solutions radioactives d'uranium et de plutonium</b>  |   | <b>191</b> |
| I  | Modalité de préparation et d'analyse des solutions d'uranium et/ou de plutonium . . . . .               | 193        |
| II   | Solution d'uranium appauvri . . . . .   | 198        |
| II.1   | Préparation des échantillons d'uranium appauvri . . . . .   | 198        |

|       |   |            |
|-------|---|------------|
| II.2  | Analyse des échantillons d'uranium appauvri . . . . .   | 198        |
| II.3  | Droite d'étalonnage de l'uranium appauvri . . . . .   | 200        |
| III   | Solution de plutonium . . . . .   | 203        |
| III.1 | Préparation des échantillons de plutonium . . . . .   | 203        |
| III.2 | Analyse des solutions plutonium . . . . .   | 204        |
| III.3 | Minimisation de l'intensité des pics de conversion interne . . . . .                                  | 207        |
| III.4 | Soustraction du spectre passif . . . . .  | 210        |
| III.5 | Quantification du plutonium . . . . .   | 212        |
| IV    | Solutions biélémentaires d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ et de plutonium . . . . .                    | 215        |
| IV.1  | Préparation des échantillons biélémentaires d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ et de plutonium . . . . . | 216        |
| IV.2  | Analyse des échantillons biélémentaires d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ et de plutonium . . . . .     | 216        |
| IV.3  | Minimisation des effets dus à la désintégration du plutonium . . . . .                                | 218        |
| V     | Détection des impuretés d'éléments métalliques . . . . .  | 222        |
| VI    | Configuration optimale pour l'analyse en ligne des transuraniens en boîte à gants . . . . .           | 223        |
| VII   | Conclusion . . . . .  | 224        |
|       | <b>Conclusion générale et perspectives</b>  | <b>225</b> |
|       | <b>Annexe Chapitre A Fonctionnement d'un détecteur semi-conducteur</b>                                | <b>229</b> |
|       | <b>Annexe Chapitre B Schéma de désintégration</b>   | <b>233</b> |
| I     | Schéma de désintégration de l'uranium . . . . .   | 233        |
| II    | Schéma de désintégration du plutonium . . . . .   | 235        |
|       | <b>Annexe Chapitre C Analyse des échantillons thallium sous double enveloppe plastique</b>            | <b>241</b> |
| I     | Enveloppe plastique de confinement à disposition . . . . .  | 241        |
| II    | Sélection de la double enveloppe plastique . . . . .  | 241        |
| III   | Limite de détection du thallium en présence d'une double enveloppe EVA/EBA . . . . .                  | 243        |
| IV    | Quantification de l'élément thallium sous double enveloppe EVA/EBA . . . . .                          | 244        |
|       | <b>Table des figures</b>  | <b>245</b> |
|       | <b>Liste des tableaux</b>   | <b>253</b> |
|       | <b>Bibliographie</b>  | <b>257</b> |
|       | Bibliographie . . . . .   | 257        |



## Remerciements

Réaliser ma thèse de doctorat de physique au Commissariat à l'Atomique et aux Énergies Alternatives de Valduc est un moment exceptionnel et enrichissant qui restera à jamais dans ma mémoire. C'est non seulement une excellente formation et expérience scientifique, technique et managériale mais aussi un lieu où des valeurs fortes sont inculquées telles que la rigueur, l'exigence, l'intégrité, la sagesse et le don de soi. Ces valeurs et cette formation seront à n'en pas douter utiles dans l'avenir, pour prendre des décisions avec plus de justesse, de sens et de clarté, somme toute, être enclin à assumer des responsabilités. C'est pourquoi, je tiens en premier lieu à remercier le CEA Valduc, les chefs successifs de département DMA, en particulier M. Hervé Chollet pour les échanges constructifs, pour l'accueil chaleureux, le temps et l'énergie consacrés au suivi et son soutien en fin de thèse. Je remercie également le chef de service SAD pour m'avoir accueilli au sein de son unité et le chef de service SRPU pour m'avoir accueilli au sein de son installation et, pour les moyens mis à disposition pour procéder à l'analyse de quelques échantillons d'uranium et de plutonium.

Je remercie très chaleureusement mes encadrants CEA : d'une part, M. Jean-Charles Hubinois pour l'encadrement dans la première partie de thèse, pour l'autonomie conférée et pour ces nombreux échanges fructueux parfois dans la navette du soir et quelques fois à n'en plus finir dans un abri bus du centre-ville de Dijon, et d'autre part Mme Danièle Cardona pour l'encadrement dans la deuxième partie de thèse, pour l'incitation et les conseils avisés pour procéder à l'analyse d'échantillons radioactifs, et enfin pour la relecture attentive de ce manuscrit de thèse.

Je veux exprimer ma plus grande gratitude à mon directeur de thèse M. Jean-Emmanuel Groetz de l'université de Franche-Comté pour l'autonomie conférée, pour la confiance accordée, pour le suivi qu'il a fourni tout au long de ma thèse aussi bien sur la modélisation numérique du spectromètre que sur le développement expérimental, pour la relecture attentive de ce manuscrit de thèse et enfin pour son soutien en fin de thèse et sa bonne humeur.

Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à Mme Marie-Christine Lepy et M. Jean-Paul Quisefit pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse et pour leurs observations pertinentes. Je remercie M. Philippe Moretto d'avoir accepté de présider le jury, ainsi que M. Philippe Moisy d'avoir accepté d'être examinateur.

Mes remerciements vont aussi à l'université de Franche-Comté, à M. Michel Fromm ancien directeur du laboratoire LCPR-AC et M. Daniel Gilbert directeur du laboratoire Chrono-Environnement, sans oublier le reste des enseignants-chercheurs M. Manuel Grivet, M. Bruno Cardey..., à Maria la gardienne pour son amabilité, et aux doctorants du laboratoire Léatitia, Béatrice, Nabil, Déborah, Guillaume, Goeffrey, Omar, Dalil... pour les échanges et sorties (grande roue à besançon, balade à vélo le long du Doubs), leur amitié et leur bonne humeur.

Je remercie également M. Jérôme Serp pour son aide précieuse pour obtenir les cibles secondaires en ruthénium, élément indispensable du spectromètre FX-L. Je remercie également M. Vincent Leforestier de AREVA La Hague pour les nombreux échanges et pour l'organisation, l'accueil et la visite sur site pour découvrir

les spectromètres FX-L en ligne ou relié à un réseau pneumatique.

Je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire de chimie analytique du CEA pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de leur équipe, plus particulièrement les personnes qui ont contribué à la préparation et à l'analyse des échantillons radioactifs et Mlle Ségolène Liénard, stagiaire ingénierie que j'ai encadré en deuxième année, pour la requalification du prototype et le développement expérimental de la configuration 1. Je n'oublie pas les moments conviviaux entre les doctorants (Nicolas, Pierre, Fanny).

Mes remerciements vont aussi à André, Valery, Aurélien, Guillaume, Guilhem... pour leur bonne humeur, leur fou rire, leur convivialité et leur dynamisme, pour ces moments de détente en jouant au tarot et pour l'organisation d'activité (soirée chez Brigitte, soirée restaurants, sortie cheval dans le Morvan...). Je remercie également Ludovic, Jean-Yves, Daniel... pour les retours en vélo de course dans un esprit de convivialité après une journée de travail.

Mes derniers remerciements vont à mes parents, mon frère, mon cousin Florian toujours partant pour faire des sorties VTT, le reste de ma famille, mes amis pour le soutien et les encouragements qu'ils m'ont apporté.

## Abréviation

Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des abréviations qui seront utilisées dans ce document.

|             |  |
|-------------|--|
| BàG         | <i>boîte à gants</i>   |
| Bq          | <i>becquerel</i>   |
| CDD         | <i>détecteur semi-conducteur à localisation spatiale</i>                                       |
| CMR         | <i>cancérigène, mutagène et reprotoxique</i>   |
| COLEGRAM    | <i>logiciel de déconvolution destiné à la spectrométrie gamma, alpha, bêta et X</i>            |
| DCS         | <i>section efficace différentielle</i>   |
| EDXRF       | <i>spectrométrie de fluorescence X par dispersion d'énergie</i>                                |
| EPC         | <i>équipement de protection collective</i>   |
| EPI         | <i>équipement de protection individuelle</i>   |
| ESRF        | <i>european synchrotron radiation facility</i>   |
| eV          | <i>electron-Volt</i>   |
| FWHM        | <i>largeur à mi-hauteur d'un pic ou full width at half maximum</i>                             |
| FXK ou FX-K | <i>spectrométrie de fluorescence X raies K</i>   |
| FXL ou FX-L | <i>spectrométrie de fluorescence X raies L</i>   |
| keV         | <i>kilo électron-Volt</i>  |
| K-edge      | <i>spectrométrie X d'absorption et de fluorescence raies K</i>                                 |
| MCDWIN      | <i>logiciel dédié à l'acquisition et au traitement de spectre X avec un détecteur KETEK</i>    |
| MD          | <i>modélisation numérique</i>  |
| MN          | <i>matière nucléaire</i>   |
| PE          | <i>polyéthylène</i>  |
| PENELOPE    | <i>code Monte-Carlo dédié au transport des électrons, photons et positrons dans la matière</i> |
| PP          | <i>polypropylène</i>   |
| ppb         | <i>partie par billion ou <math>10^{-12}</math></i>   |
| ppm         | <i>partie par million ou <math>10^{-6}</math></i>  |
| ppt         | <i>partie par trillion ou <math>10^{-15}</math></i>  |
| ROI         | <i>région d'intérêt d'un spectre X délimitée par un canal minimal et un canal maximal</i>      |
| S/B         | <i>rappart signal sur bruit</i>  |
| SDD         | <i>silicon drift detector</i>  |
| SN          | <i>modélisation numérique</i>  |
| SRXRF       | <i>spectrométrie de fluorescence X avec un rayonnement incident synchrotron</i>                |
| TXRF        | <i>spectrométrie de fluorescence X par réflexion totale</i>                                    |
| WDXRF       | <i>spectrométrie de fluorescence X par dispersion angulaire de longueur d'onde</i>             |
| XRF         | <i>spectrométrie de fluorescence X</i>   |



# Introduction générale

Créé en 1957, le Commissariat à l’Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives de Valduc, situé à proximité de Dijon, est un maillon essentiel de la dissuasion nucléaire française. Cet établissement est notamment en charge du recyclage et de la purification du plutonium présent dans les anciennes têtes nucléaires de la force de dissuasion. Après quelques années, les pièces en plutonium contiennent en effet un taux élevé en produits de désintégration, puisque du plutonium se désintègre en américium puis en neptunium ou en uranium.

Le plutonium est recyclé et purifié afin d’éliminer l’américium, l’uranium, le neptunium ainsi que des impuretés métalliques. Ces traitements s’effectuent avec des procédés chimiques ou électrochimiques dans des enceintes confinées, appelées communément *boîtes à gants*, au sein d’une installation nucléaire. Dans les procédés chimiques, le plutonium est dissous puis est traité principalement avec de l’acide nitrique plus ou moins concentré.

Les transuraniens dans les liquides et effluents des procédés de recyclage sont régulièrement quantifiés, non seulement pour suivre l’évolution des procédés et s’assurer de l’efficacité des traitements chimiques, mais aussi pour des raisons de sûreté nucléaire, pour garantir que la masse de matière fissile présente au sein d’un procédé ne dépasse pas le seuil réglementé.

Actuellement, des échantillons sont prélevés aux différentes étapes des procédés puis sont transportés par des opérateurs dans un local dédié à des analyses. Ces échantillons sont ensuite préparés et analysés en boîtes à gants au moyen d’analyses spectrométriques. L’uranium est quantifié par spectrométrie d’émission atomique (ICP-AES). Le plutonium est quantifié par *spectrométrie UV-Visible* entre 1 mg/L et 20 g/L. L’américium est quant à lui quantifié par *spectrométrie gamma* entre 100 µg/L et 150 mg/L. Afin d’améliorer les techniques d’analyses actuelles, il serait utile d’installer un spectromètre d’analyse en ligne et non générateur de déchets, capable de quantifier simultanément l’uranium entre une vingtaine de mg/L et une dizaine de g/L, le plutonium entre une vingtaine de mg/L et une vingtaine de g/L et l’américium entre une vingtaine de mg/L et 1 g/L. Ce spectromètre devra être :

- compact, pour être implanté au plus près des procédés,
- rapide, pour effectuer fréquemment des analyses,
- précis, pour déterminer la teneur des éléments avec un écart à la justesse inférieur à 10%,
- simple, pour procéder facilement aux opérations de maintenance, qui plus est dans un milieu contraignant,
- peu onéreux.

Ce nouveau système permettrait de réduire l’exposition des opérateurs (principe ALARA<sup>a</sup>), de diminuer le nombre d’échantillons analysés hors ligne, d’avoir un moyen d’analyse indépendant et complémentaire des moyens actuels, et enfin d’améliorer le pilotage du procédé en suivant son évolution en continu.

La spectrométrie de fluorescence X raies L (X-L) par dispersion en énergie semble être une technique analytique particulièrement adaptée pour quantifier les transuraniens, puisque cette méthode est capable de quantifier des éléments lourds non radioactifs simultanément, rapidement et de façon non destructive. De plus, les sociétés AREVA La Hague et CEA Marcoule disposent de plusieurs spectromètres de fluorescence X-L en ligne capables de quantifier les éléments uranium et plutonium en-dessous de 1 g/L. Certains de ces spectromètres sont installés directement sur un procédé. D’autres spectromètres sont connectés à différents procédés par des réseaux

a. ALARA signifie *As Low As Reasonably Achievable*

pneumatiques ; l'échantillon est transféré du procédé à la cellule d'analyse à travers ces réseaux pneumatiques. Ces spectromètres d'ancienne génération impliquent des générateurs X de fortes puissances et des détecteurs nécessitant un refroidissement liquide.

Pour améliorer la radioprotection et la sécurité, notre spectromètre devra en plus être de faible puissance et sans refroidissement par eau ou par azote liquide, afin de faciliter son installation.

Cette méthode d'analyse peut souffrir d'un bruit de fond élevé à cause du rayonnement de freinage du générateur X. Le choix de la source et le rayonnement incident devront donc être optimisés pour mesurer les pics de fluorescence et ainsi quantifier les éléments d'intérêt à partir d'une vingtaine de mg/L. Les pics L de fluorescence de ces éléments étant nombreux et proches en énergie, de l'ordre de 330 eV entre les pics  $L_{\alpha_1}$  des transuraniens [1], certains d'entre eux pourront se superposer. Afin de calculer l'intensité respective de chaque pic sans utiliser un monochromateur (destiné à sélectionner l'énergie du rayonnement de fluorescence), une déconvolution des spectres sera nécessaire en présence de solutions multiélémentaires dans de fortes concentrations relatives. Par ailleurs, lorsque la teneur d'un élément est supérieure à plusieurs g/L, les fortes interactions rayonnements matière ont pour conséquence des effets de matrice marqués à ces énergies. Dès lors, ces effets devront être corrigés précisément puisqu'on souhaite quantifier l'élément plutonium jusqu'à une vingtaine de g/L. La stabilité du spectromètre et la précision de ces corrections seront évaluées, et si besoin améliorées, pour obtenir des résultats fiables. D'autre part, les interférences produites spontanément par les radioéléments (rayonnements gamma et rayonnement X de conversion interne) peuvent être marquées selon le radioélément, la puissance de la source et la configuration du spectromètre.

Pour commencer à mettre au point ce système d'analyse, un prototype modulable par spectrométrie de fluorescence X-L par dispersion en énergie a été conçu au laboratoire avec des instruments compacts et sans refroidissement liquide, par Sébastien Colas lors d'une étude préliminaire [2]. Ce prototype est composé d'un générateur X compact, d'une puissance maximale de 10 W (50 kV et 200  $\mu$ A) et refroidi par conduction thermique, et d'un détecteur SDD refroidi par des éléments Peltier mesurant les photons X entre 0 et 20 keV. Dans un premier temps, cette étude préliminaire a été réalisée avec des solutions acides composées d'éléments substituts non radioactifs (mercure, thallium, plomb et bismuth) afin d'éviter de multiples manipulations avec les éléments radioactifs. Ces éléments non radioactifs ont été choisis car ils peuvent être manipulés plus facilement que les transuraniens tout en ayant un rayonnement de fluorescence X proche en énergie, tout en n'émettant pas de rayonnement gamma ni de conversion interne. Ils correspondent aux derniers éléments stables de la classification périodique des éléments chimiques de Mendeleïev. De plus, la différence énergétique entre les pics de ces éléments est de l'ordre de grandeur de celle présente entre les pics  $L_{\alpha_1}$  des transuraniens étudiés. Après une première optimisation de la configuration et des paramètres du spectromètre et du temps d'acquisition, il a été montré que ce prototype était en mesure de distinguer partiellement et simultanément les pics  $L_{\alpha_1}$  de fluorescence X proches en énergie. Il est aussi à même de détecter des éléments lourds comme le mercure à partir de 41 mg/L et le plomb à partir de 25 mg/L. Cependant, l'intensité des pics L d'un élément évoluant selon la teneur des autres éléments, la présence des effets de matrice est indéniable. Sachant que dans les solutions des procédés, les concentrations des éléments vont varier et que les concentrations peuvent être fortes (plus d'une dizaine de g/L), un étalonnage standard de la concentration de l'élément chimique en fonction de l'intensité de son pic L de fluorescence est impossible. Il est donc nécessaire d'avoir recours à une technique qui corrigera les effets de matrice.

**Dans l'optique de poursuivre le développement du spectromètre, les travaux de recherche de cette thèse s'effectuent avec le spectromètre prototype et ont pour objectifs de :**

- 1. définir la configuration et les paramètres du spectromètre les plus adaptés à la quantification des éléments uranium, plutonium et américium, en solution acide,**
- 2. définir une méthode de quantification précise (incertitude inférieure à 10 %), qui soit indépendante de l'isotopie des éléments pour l'uranium et le plutonium, dans l'échelle de concentration comprise entre une vingtaine de mg/L et une vingtaine de g/L,**

---

### **3. déterminer les concentrations minimales en uranium et en américium en présence d'une forte concentration en plutonium, quantifiables avec un écart à la justesse inférieur à 10%.**

**Ce spectromètre devra si possible être à même de détecter des impuretés d'éléments métalliques plus légers et dont les rayonnements de fluorescence sont inférieurs à 10 keV, notamment le fer ou le cuivre. De plus, ces éléments ne devront pas émettre un rayonnement de fluorescence X supérieur à 20 keV, en raison du seuil de détection du système de mesure non modifiable.**

Pour atteindre ces objectifs, les travaux ont été réalisés en deux parties : principalement, avec les éléments non radioactifs dans une matrice d'acide nitrique puis avec les éléments uranium et plutonium en solution (figure : 1).

Après une présentation du principe de la spectrométrie de fluorescence X-L, les résultats des recherches bibliographiques retiennent, dans le premier chapitre, les instruments et les configurations les plus adaptés. Ensuite, les méthodes de correction des effets de matrice sont étudiées et sélectionnées : méthode de correction par le pic Compton et corrections mathématiques associées. Enfin, les effets des rayonnements gamma et X émis par les éléments uranium, plutonium et américium ainsi que les interférences produites par l'analyse en ligne sont illustrés.

Le second chapitre est dédié à la présentation du spectromètre prototype de fluorescence X-L de l'étude préliminaire et à sa requalification, pour s'assurer de son bon fonctionnement, caractériser les évolutions de ses performances après une période de consignation et déterminer les paramètres à améliorer.

Le troisième chapitre détermine par simulation Monte-Carlo, au moyen du code de calcul PENELOPE, la méthode de quantification la plus adaptée pour les éléments mercure, thallium, plomb et bismuth entre 20 mg/L et 20 g/L dans une matrice d'acide nitrique entre 0 et 60%, avec un rayonnement incident parfaitement monochromatique. Différentes configurations sont ensuite conçues par modélisation numérique afin d'optimiser l'intensité d'excitation de l'échantillon avec un rayonnement incident quasi monochromatique au moyen d'un générateur X, et mesurer les pics de diffusion de la source X. Ce développement s'effectue par modélisation numérique car il évite de multiplier des expérimentations à l'aveuglette, est rapide et sans contraintes techniques ni matérielles. De plus, cette méthode est peu onéreuse et permet de mesurer des données impossibles à déterminer par l'expérience.

Les configurations développées par modélisation numérique sont ensuite expérimentées dans le chapitre 4, sur le prototype, avec des solutions de thallium et de bismuth afin de confirmer et compléter la configuration la plus performante. Les critères évalués sont : l'intensité des pics, la limite de détection, l'impact des effets de matrice, le domaine analytique, la possibilité de détecter du fer ou du cuivre. La méthode de quantification est ensuite évaluée pour les éléments non radioactifs thallium et bismuth.

Le chapitre 5 a pour objectif d'approfondir la configuration la plus performante avec des solutions de thallium, en vue de réduire l'incertitude des pics d'intérêt et d'améliorer la quantification des éléments. Afin de déterminer le potentiel de cette méthode pour quantifier des transuraniens en concentrations relatives fortement différentes, nous chercherons ensuite à analyser des solutions composées de thallium en faible teneur et de bismuth en forte concentration, et des solutions composées de platine en forte concentration et d'or en faible concentration. Un logiciel de déconvolution est utilisé pour déterminer les paramètres des pics et calculer l'aire des pics. L'influence de l'acidité de la solution sur le spectre de fluorescence X sera enfin examinée.

Le dernier chapitre a pour vocation d'analyser quelques échantillons d'uranium et de plutonium pour valider le dispositif. Nous étudierons les effets induits par la désintégration de ces radioéléments, à savoir les rayonnements gamma et les rayonnements X de conversion interne. Ces effets seront minimisés et corrigés et la méthode de quantification pour les éléments radioactifs sera définie. Enfin, deux échantillons d'uranium en faible teneur et de plutonium en forte teneur seront analysés pour étudier les interférences entre les photons X de l'uranium et du plutonium et pour déterminer la concentration en uranium minimale quantifiable, en présence d'une forte concentration en plutonium.

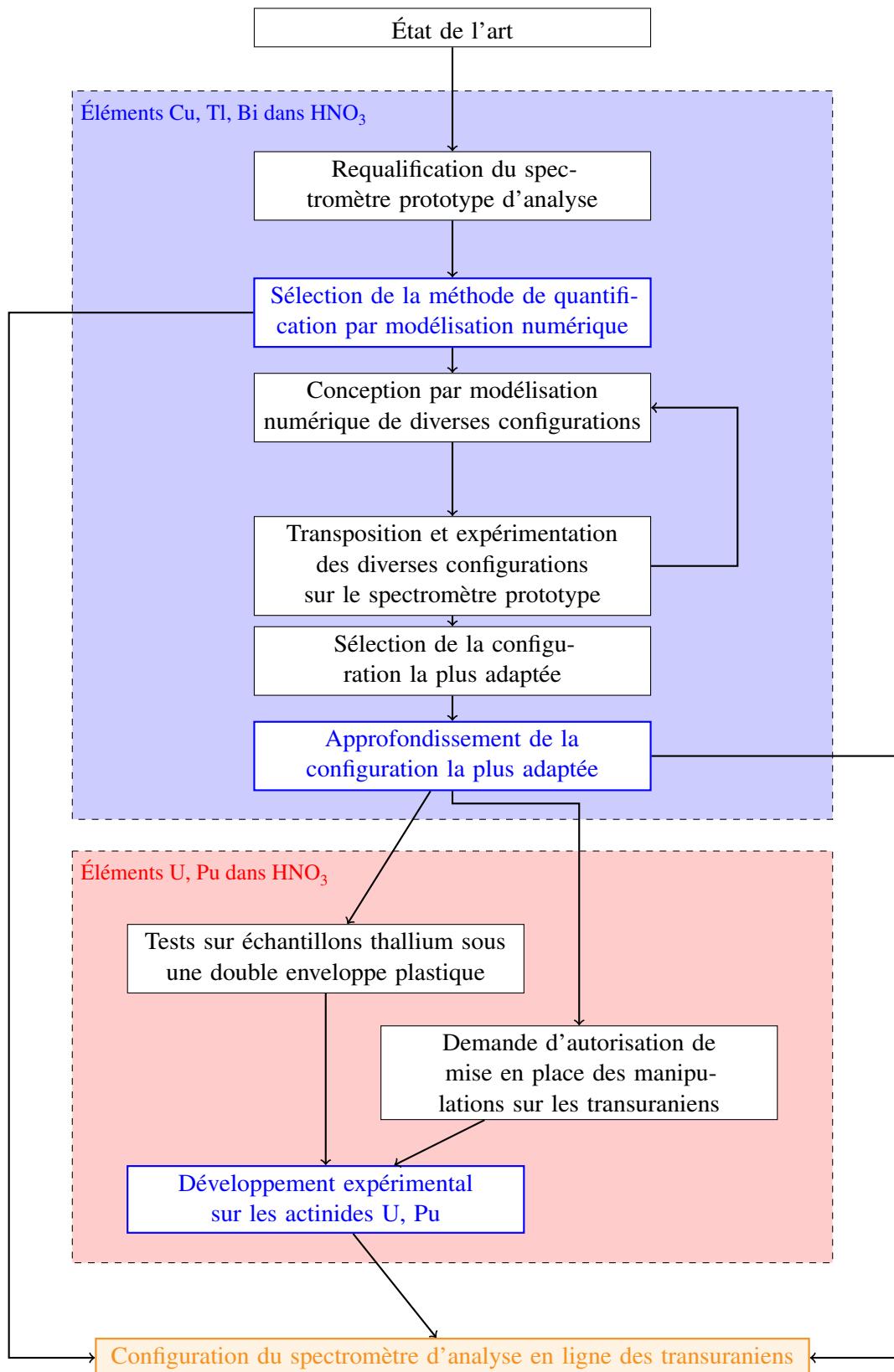


FIGURE 1 – Stratégie mise en place pour développer un spectromètre de fluorescence X-L, destiné à analyser des solutions d'uranium, de plutonium et d'américium en milieu acide.

# Éléments d'analyse

C

E chapitre présente dans un premier temps les caractéristiques de la spectrométrie de fluorescence X-L. Les configurations les plus opportunes et les instruments les plus adaptés sont ensuite sélectionnés et retenus pour le développement de notre spectromètre. Les méthodes de quantification des éléments lourds en solution sont présentées. Les interférences produites par l'analyse en ligne et par les transuraniens sont enfin examinées et devront être prises en considération dès à présent. Les notions élémentaires utilisées au cours des chapitres ultérieurs sont également introduites.

## Sommaire

|        |   |    |
|--------|---|----|
| I      | Analyse par spectrométrie de fluorescence X-L . . . . .                           | 3  |
| I.1    | Un peu d' Histoire. . . . .   | 3  |
| I.2    | Interaction matière-rayonnement . . . . .   | 3  |
| I.2.1  | Section efficace $\sigma$ . . . . .   | 4  |
| I.2.2  | Interaction électron-matière . . . . .  | 5  |
| I.2.3  | Interaction photon-matière . . . . .  | 6  |
| I.3    | Principe de la fluorescence X . . . . .   | 9  |
| I.4    | Configuration des systèmes d'analyse . . . . .                                    | 9  |
| I.4.1  | WDXRF . . . . .   | 10 |
| I.4.2  | EDXRF . . . . .   | 10 |
| I.4.3  | TXRF . . . . .  | 11 |
| I.4.4  | K-edge/K X-ray fluorescence densitometer . . . . .                                | 12 |
| I.5    | Instrumentation . . . . .   | 13 |
| I.5.1  | Source de rayons X . . . . .  | 13 |
| I.5.2  | Détecteur à rayons X . . . . .  | 17 |
| I.6    | Synthèse : Analyse par fluorescence X raies L dispersive en énergie . . . . .     | 20 |
| II     | Analyse qualitative et quantitative par spectrométrie de fluorescence X . . . . . | 20 |
| II.1   | Analyse qualitative et approche de la quantification . . . . .                    | 21 |
| II.1.1 | Composition de l'échantillon . . . . .  | 21 |
| II.1.2 | Limite de détection . . . . .   | 21 |
| II.1.3 | Incertitudes d'identification . . . . .   | 22 |
| II.2   | Analyse quantitative et correction des effets de matrice . . . . .                | 23 |
| II.2.1 | Origines des effets de matrice . . . . .  | 25 |
| II.2.2 | Corrections des effets de matrice . . . . .                                       | 25 |
| II.2.3 | Correction des effets de matrice avec un rayonnement diffusé . . . . .            | 27 |
| II.2.4 | Méthodes de correction mathématique . . . . .                                     | 30 |
| II.2.5 | Présentation de l'algorithme fondamental FA . . . . .                             | 31 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| III     | Application à l'analyse en ligne et à l'analyse des actinides . . . . .                              | 34 |
| III.1   | Analyse en ligne . . . . .   | 34 |
| III.1.1 | Influence de la source d'excitation . . . . .  | 35 |
| III.1.2 | Conception d'une cellule d'analyse en ligne . . . . .  | 37 |
| III.1.3 | Effets de l'analyse en ligne d'un liquide . . . . .  | 38 |
| III.1.4 | Maitrise et optimisation d'un procédé d'extraction liquide . . . . .                                 | 39 |
| III.2   | Analyse des actinides . . . . .  | 41 |
| III.2.1 | Émission de rayons X et $\gamma$ par désintégration radioactive . . . . .                            | 41 |
| III.2.2 | Intérêts des raies L . . . . .   | 42 |
| III.2.3 | Analyse de radioéléments de périodes longues émettant des photons X par conversion interne . . . . . | 44 |
| III.2.4 | Analyse de radioéléments de courte période émettant des photons X par conversion interne . . . . .   | 44 |
| III.2.5 | Radioéléments en fortes concentrations relatives . . . . .   | 47 |
| IV      | Conclusion . . . . .   | 48 |

## I Analyse par spectrométrie de fluorescence X-L

### I.1 Un peu d' Histoire . . .

#### La découverte des rayons X dits primaires

Le professeur de physique allemand Wilhelm Conrad Röntgen<sup>a</sup>(figure : 1.1) découvre une nouvelle espèce de rayons le 8 novembre 1895 à Wurtzbourg (État de Bavière en Allemagne) avec un tube de Hittorf-Crookes. Quelques années auparavant, Thomson avait découvert avec cet instrument les rayons cathodiques et les électrons.

Ce type de rayonnement nouveau, baptisé **Rayons X**, a été mis en évidence dans une pièce obscure, avec un tube enveloppé dans un papier-carton noir épais, par une fluorescence persistante d'une feuille traitée au platinocyanure de baryum, ainsi que pour divers matériaux interposés : papier, feuilles, livres, objets métalliques. . . L'interposition de sa main permet même de distinguer ses os. Le prix Nobel lui est décerné en 1901.



FIGURE 1.1 – W.C. Röntgen

Les avancées scientifiques illustrées dans trois publications débouchent sur des applications importantes et nombreuses, à savoir :

1. la **radiographie X**, avec des applications immédiates en médecine : radiographie, scanners. . .
2. la **diffraction des rayons X**, apparue 17 ans plus tard (1912) grâce aux travaux de M. Von Laue, W.L. et W.H. Bragg, qui est à la base de notre connaissance sur la structure de la matière (cristallographie).
3. la **fluorescence X** utilisée pour l'analyse élémentaire d'ultra-traces aux éléments majeurs dans les matériaux naturels ou artificiels.

#### L'origine de la fluorescence X

La naissance de la fluorescence X a été décrite dans une étude approfondie de Quintin [3].

Georges Sagnac, physicien français, semble être à l'origine de la découverte de la fluorescence X à la Sorbonne en décembre 1896. Il décrit l'émission X secondaire de divers métaux. L'or, l'argent, le zinc, le cuivre, le plomb et l'étain impressionnent la plaque photographique disposée à quelques millimètres lorsqu'ils sont frappés par des rayons X. L'aluminium reste quant à lui inactif. Ces sont les prémisses de la fluorescence X.

### I.2 Interaction matière-rayonnement

L'interaction d'un rayonnement avec la matière peut être considérée sous deux aspects complémentaires : il y a d'une part modification du rayonnement sous l'action de la matière, mais aussi modification de la matière sous l'action du rayonnement. La dualité *onde-corpuscule* - mise en évidence par la physique quantique - explique l'interaction entre les rayonnements électromagnétiques (lumière visible, rayons X, rayons  $\gamma$  . . .) ou les rayonnements corpusculaires (électrons, neutrons, ions) et la matière. Certaines interactions s'interprètent à partir de l'aspect corpusculaire (ionisation. . .), d'autres s'expliquent par l'aspect ondulatoire (diffusion. . .).

L'interaction entre un rayonnement et la matière, est très complexe ; elle dépend de :

- la nature du rayonnement (photons X, électrons. . .),
- l'énergie E du rayonnement incident,

a. Röntgen est né le 29 mars 1845 à Lennep, près de Düsseldorf (Allemagne) et décède en 1923

- la composition de la matière,
- la configuration de l'excitation.

Lorsque l'énergie des particules utilisées (photons X et électrons) est suffisante, comprise entre un millier d'électron-volts et une centaine de milliers d'électron-volts, ces rayonnements peuvent affecter plus ou moins profondément les couches électroniques des atomes, ioniser des atomes<sup>b</sup>, ou se diffuser.

Les interactions d'une particule avec un atome isolé sont décrites de façon quantitative par les sections efficaces différentielles de tous les processus d'interaction. Ces sections efficaces sont généralement évaluées par des calculs théoriques.

### I.2.1 Section efficace $\sigma$

La section efficace  $\sigma$  caractérise la probabilité d'interaction d'une particule avec les constituants du milieu traversé. Elle s'exprime généralement en barn, où 1 barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>.

Les processus de collision jouent un rôle clé pour l'étude des propriétés de la matière. En effet, la spectroscopie de fluorescence X, qui fournit des informations sur la composition du milieu, peut être vue comme un processus de collision ou de diffusion de photons.

Si on considère une particule d'énergie  $E$  arrivant dans le plan médian, la particule peut, à chaque interaction, perdre une certaine énergie  $W$  et changer de direction, d'angle polaire  $\theta$  et d'angle azimutal  $\phi$  (figure : 1.2). Pour une interaction binaire entre deux particules  $A$  et  $B$ , le modèle d'interaction est complètement défini par la section efficace doublement différentielle (DCS). Ainsi, chaque mécanisme d'interaction ( $B_1, B_2, \dots$ ) est caractérisé par une DCS, de la forme :

$$\frac{d^2\sigma_{B_1}(E; \theta, W)}{d\Omega dW} \quad \frac{d^2\sigma_{B_2}(E; \theta, W)}{d\Omega dW} \quad (1.1)$$

avec  $d\Omega$  l'élément de l'angle solide dans la direction  $(\theta, \phi)$ .

Dans ce cas, la section efficace totale par particule pour les mécanismes  $B_1$  et  $B_2$  est :

$$\sigma_{B_1, B_2}(E) = \int_0^E dW \int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta \frac{d^2\sigma_{B_1, B_2}(E; \theta, W)}{d\Omega dW} \quad (1.2)$$

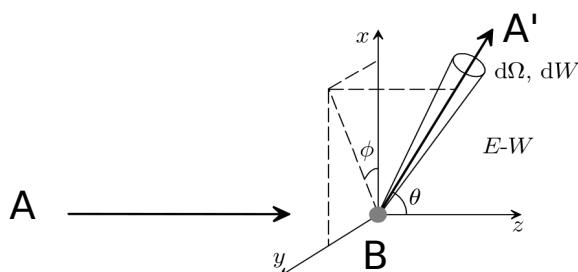


FIGURE 1.2 – Processus d'interaction entre A et B

La probabilité pour que la particule perde une énergie dans l'intervalle  $(W, W+dW)$  et dans l'angle polaire d'intervalle  $(\theta, \theta+d\theta)$  est :

$$p_{B_1, B_2}(E; \theta, W) = \frac{2\pi \sin \theta}{\sigma_{B_1, B_2}(E)} \frac{d^2\sigma_{B_1, B_2}(E; \theta, W)}{d\Omega dW} \quad (1.3)$$

La section efficace totale d'interaction est égale à :

$$\sigma_T(E) = \sigma_{B_1}(E) + \sigma_{B_2}(E) \quad (1.4)$$

b. Transformation d'atomes, de molécules neutres en ions.

La probabilité d'interaction par unité de longueur est :

$$\lambda_T^{-1} = N\sigma_T \quad (1.5)$$

avec  $N$  le nombre de particules par unité de volume.

La probabilité qu'a la particule de parcourir une distance  $s$  est définie par :

$$p(s) = \lambda_T^{-1} \exp\left(\frac{-s}{\lambda_T}\right) \quad (1.6)$$

donc la distance moyenne parcourue (libre parcours moyen) par la particule entre 2 interactions est :

$$\langle s \rangle = \lambda_T = (N\sigma_T)^{-1} \quad (1.7)$$

Notons que ces quelques relations ne sont pas suffisantes pour résoudre un problème complexe, mais sont cependant importantes pour la compréhension des interactions rayonnement-matière. Pour plus de précision, nous pouvons nous reporter à des ouvrages comme les références [4] et [5].

La complexité des sections efficaces implique que celles-ci soient utilisées sous forme d'une base de données ; nous avons utilisé lors de nos calculs de modélisation numérique celles issues des calculs du laboratoire *Los Alamos National Laboratory* des Etats-Unis (<http://t2.lanl.gov>).

### I.2.2 Interaction électron-matière

L'interaction des électrons est très fréquente avec la matière. L'électron transporte son énergie sous forme d'énergie cinétique non quantifiée qu'il peut céder par quantités aléatoires, dans des interactions successives, ce qui augmente considérablement la section efficace d'interaction. Lorsque l'énergie de l'électron incident est de l'ordre de la dizaine de keV, les principaux phénomènes d'interaction sont : le rayonnement de freinage ou *bremstrahlung*, la diffusion élastique sur les noyaux atomiques et la diffusion inélastique sur les électrons atomiques (figure : 1.3). Pour chaque élément, des sections efficaces sont définies pour toutes les interactions.

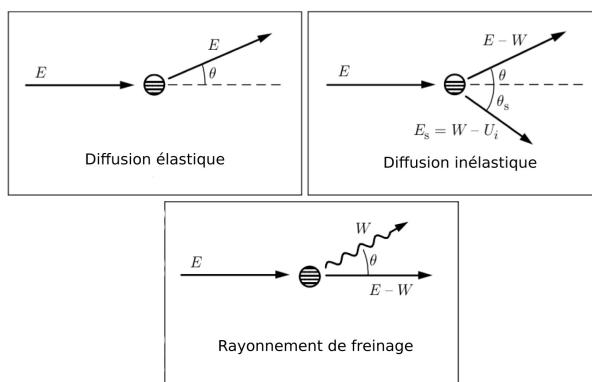


FIGURE 1.3 – Interaction électron-matière

#### Diffusion élastique

La diffusion élastique correspond à l'interaction de l'électron avec le potentiel électrostatique du noyau, qui est écranté par le cortège électronique de l'atome. Cette diffusion se réalise quasiment sans aucune perte d'énergie pour l'électron car sa masse est très petite devant celle du noyau. En conséquence, l'énergie transmise au noyau ou énergie de recul est également très faible. La diffusion de l'électron se réalise sous de petits angles ( $\theta$  faible). Ce mécanisme est prépondérant aux basses énergies.

### Diffusion inélastique

Elle est prédominante avec les électrons des couches externes de l'atome cible conduisant à des émissions radiatives relativement de faible énergie (entre 10 et 100 eV), mais concerne parfois les couches internes : elle est alors à l'origine de l'émission des photons X et des électrons Auger, signatures caractéristiques des éléments chimiques.

La théorie quantique des collisions inélastiques des particules chargées avec les atomes individuels et les molécules fut formulée tout d'abord par Hans Bethe sur la base de l'approximation de Born au premier ordre. L'extension de la théorie aux collisions inélastiques dans les milieux condensés a été réalisée par Fano [6].

**Excitation de niveaux atomiques profonds :** Parmi les diffusions inélastiques, certaines concernent les électrons des couches internes de l'atome. Lorsque l'énergie de l'électron incident est supérieure à l'énergie de liaison d'une sous-couche électronique, un électron peut être éjecté de l'atome. L'énergie transférée à un atome se retrouve sous deux formes :

- \* Énergie potentielle de l'atome excité.
- \* Énergie cinétique des électrons éjectés. Ces électrons sont appelés électrons secondaires.

L'éjection d'un électron d'une couche interne est peu probable puisque la majorité des collisions se fait sur les électrons externes. Toutefois, ces ionisations ont une importance capitale dans notre sujet car elles génèrent des photons X caractéristiques du matériau soumis au flux d'électrons.

**Rayonnement de freinage :** Lorsqu'une particule passe dans le champ électrique du noyau ou des électrons d'un atome, elle subit une décélération et rayonne de l'énergie conformément à la théorie classique de l'électromagnétisme. On appelle ce processus *rayonnement de freinage* ou *Bremsstrahlung*. En ce qui concerne la répartition angulaire, l'émission se situe dans tout l'espace, principalement vers l'avant pour des énergies faibles et latéralement pour les grandes énergies. Ce type d'interaction concurrence le processus précédent d'ionisation et d'excitation. Ce mécanisme donne naissance au fond continu dans les spectres d'analyse.

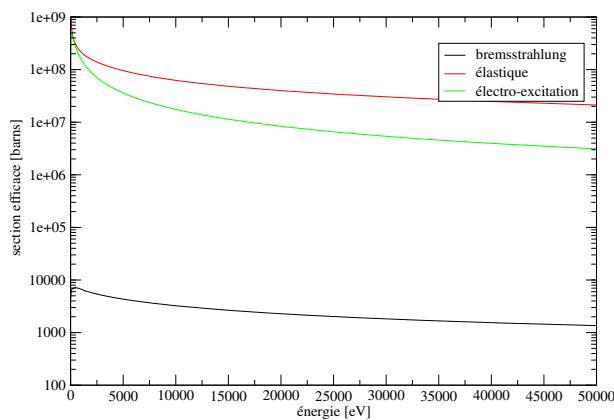


FIGURE 1.4 – Sections efficaces d'interaction des électrons avec l'élément argent [7].

### I.2.3 Interaction photon-matière

Les photons d'énergie proche du kilo électron-Volt (keV) interagissent avec la matière essentiellement par effet photoélectrique. Les diffusions cohérente (Rayleigh) et incohérente (Compton) sont également possibles bien que très peu probables (figure : 1.6).

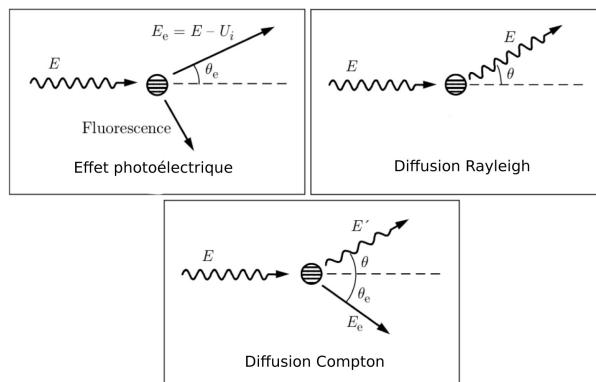


FIGURE 1.5 – Interaction photon-matière [4].

**Diffusion cohérente** La diffusion cohérente, ou diffusion Rayleigh, correspond à une diffusion élastique donc sans perte d'énergie du photon sur les électrons du cortège atomique de l'atome. La diffusion est cohérente, c'est-à-dire qu'il y a interférence entre les ondes diffusées par différentes parties de la distribution électronique.

**Diffusion incohérente** Contrairement à la diffusion cohérente, la diffusion incohérente, ou diffusion Compton, a lieu avec des électrons individuels du nuage électronique d'un atome ; son interprétation fait appel à l'aspect corpusculaire du rayonnement électromagnétique. Le photon incident perd une partie de son énergie lors de l'interaction avec l'électron considéré comme peu lié à l'atome ; l'énergie se trouve sous deux formes (figure : 1.5) :

- \* Energie cinétique communiquée à l'électron de *recul*  $E_e$ ,
- \* Rayonnement X diffusé d'énergie inférieure  $E'$ .

**Excitation de niveaux atomiques profonds** Si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de liaison d'une sous-couche orbitale (discontinuité d'absorption figure : 1.6), le photon cède toute son énergie à un électron orbital, en une seule interaction. L'électron est expulsé de l'atome et se nomme *photoélectron*. L'atome se retrouve alors dans un état ionisé. Ce processus est appelé *effet photoélectrique*. L'énergie incidente est scindée en deux entre l'énergie potentielle de l'atome excité et l'énergie de l'électron éjecté  $E_e$  (figure : 1.5).

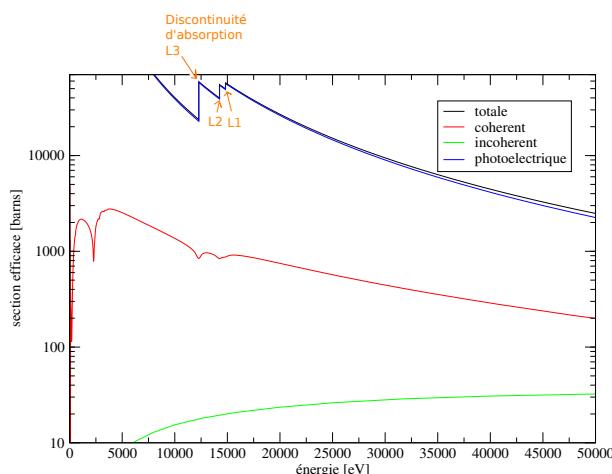


FIGURE 1.6 – Sections efficaces d'interaction des photons avec l'élément mercure [7].

L'interaction des photons avec la matière est moins fréquente que l'interaction des électrons avec la matière puisque les sections efficaces d'interaction des photons sont plus faibles (figures : 1.4 et 1.6).

## La relaxation

Les atomes sont ionisés par interaction avec des photons, des électrons ou des positons<sup>c</sup>. Un photon seul n'est capable d'ioniser directement que quelques atomes successivement. Dans le cas d'une photoabsorption, si l'énergie du photon incident est supérieure devant l'énergie du niveau K, une lacune est créée dans la couche K et l'atome ionisé produit a une grande énergie.

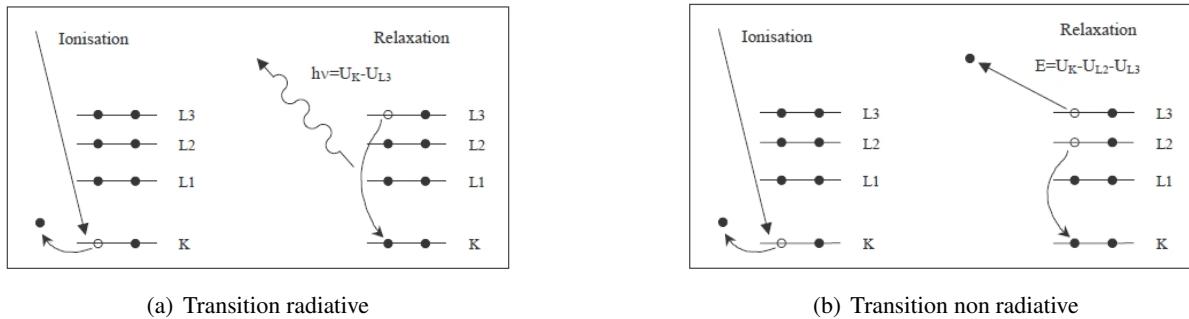


FIGURE 1.7 – Processus de relaxation [4].

Les atomes ionisés avec une lacune sur une couche interne ont un processus de relaxation conduisant à leur état fondamental, à travers une séquence de transitions radiatives et non-radiatives. Dans le cas d'une transition radiative (figure : 1.7(a)), la lacune est remplie par un électron provenant d'une couche plus externe et un **photon X** d'énergie caractéristique de l'atome est émis. Pour une transition non-radiative (figure : 1.7(b)), la lacune est comblée par un électron d'une couche plus externe et l'énergie excessive est libérée à travers l'émission d'un second électron d'une couche plus externe : c'est l'**effet Auger**. Ces deux types de radiation sont fonction de l'élément (i.e. du numéro  $Z$ ). Ils sont déterminés par les probabilités de transitions radiatives et non radiatives (figure : 1.8). La probabilité de transition radiative  $\omega_i$  d'une sous-couche électronique  $i$ , donnant lieu à l'émission d'un photon X, est également appelée *rendement de fluorescence*. Plus l'élément sera lourd, plus l'émission de rayons X sera prépondérante. À l'inverse, plus le numéro atomique sera faible, plus la production d'électrons Auger sera importante. Chaque transition non-radiative génère une lacune supplémentaire, qui va migrer vers les couches ou sous-couches les plus externes. La production des lacunes dans les niveaux internes et leur relaxation subséquente devront être simulées en détail, car les photons X et les électrons émis durant ces processus peuvent transporter de l'énergie suffisamment loin de l'ion excité.

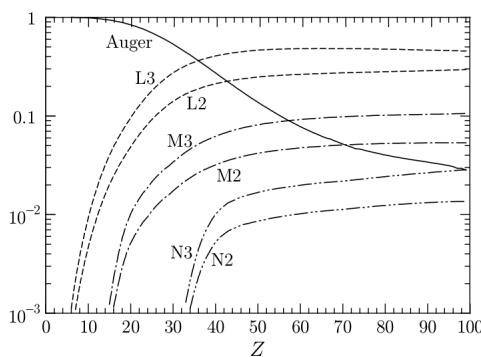


FIGURE 1.8 – Probabilités de transitions radiatives et non radiatives vers la couche K d'après [4].

Dans notre cas où l'on quantifie des éléments lourds, c'est le processus de relaxation par émission de photons X qui est prépondérant et qui va être exploité par spectrométrie.

c. ou positrons : antiparticule de l'électron, de charge positive.

### I.3 Principe de la fluorescence X

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes, dont l'application analytique permet d'obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes d'échantillons.

Le principe consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de *photons X* primaires avec une énergie suffisante. Lorsque l'énergie incidente est supérieure à l'énergie de liaison d'une sous-couche électronique A d'un atome, un électron peut être éjecté de cette sous-couche A, ce qui génère une lacune. Cette lacune est comblée lors de la relaxation atomique par un électron d'une sous-couche électronique supérieure B et un rayonnement de *fluorescence*, également dans le domaine des rayons X, est émis. Ce rayonnement X secondaire est caractéristique de la transition énergétique de l'électron de la sous-couche B vers la sous-couche de la lacune de l'atome. Généralement, la notation de *Siegbahn* est utilisée pour nommer les pics de fluorescence X (tableau : 1.1). L'identification des pics de fluorescence X permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon (aspect qualitatif).

| Siegbahn                     | Transition       | Siegbahn        | Transition                     | Siegbahn        | Transition                     | Siegbahn        | Transition                     |
|------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| K <sub>α1</sub>              | K-L <sub>3</sub> | L <sub>α1</sub> | L <sub>3</sub> -M <sub>5</sub> | L <sub>γ1</sub> | L <sub>2</sub> -N <sub>4</sub> | M <sub>α1</sub> | M <sub>5</sub> -N <sub>7</sub> |
| K <sub>α2</sub>              | K-L <sub>2</sub> | L <sub>α2</sub> | L <sub>3</sub> -M <sub>4</sub> | L <sub>γ2</sub> | L <sub>1</sub> -N <sub>2</sub> | M <sub>α2</sub> | M <sub>5</sub> -N <sub>6</sub> |
| K <sub>β1</sub>              | K-M <sub>3</sub> | L <sub>β1</sub> | L <sub>2</sub> -M <sub>4</sub> | L <sub>γ3</sub> | L <sub>1</sub> -N <sub>3</sub> | M <sub>β</sub>  | M <sub>4</sub> -N <sub>6</sub> |
| K <sub>β2<sup>I</sup></sub>  | K-N <sub>3</sub> | L <sub>β2</sub> | L <sub>3</sub> -N <sub>5</sub> | L <sub>η</sub>  | L <sub>2</sub> -M <sub>1</sub> |                 |                                |
| K <sub>β2<sup>II</sup></sub> | K-N <sub>2</sub> | L <sub>β3</sub> | L <sub>1</sub> -M <sub>3</sub> | L <sub>l</sub>  | L <sub>3</sub> -M <sub>1</sub> |                 |                                |
| K <sub>β3</sub>              | K-M <sub>2</sub> | L <sub>β4</sub> | L <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> | L <sub>s</sub>  | L <sub>3</sub> -M <sub>3</sub> |                 |                                |

Tableau 1.1 – Correspondance entre les raies de fluorescence X dans la notation de Siegbahn et les transitions des couches K, L et M les plus probables [8].

Le nombre de photons de fluorescence X émis par un élément chimique dans un volume infinitésimal  $dv$  de l'échantillon est de plus proportionnel au nombre d'atomes présents de cet élément (aspect quantitatif).

**L'analyse des rayons X secondaires émis par l'échantillon renseigne donc sur la composition de ce dernier, à savoir : les éléments présents et la concentration de ces éléments. La fluorescence X est une méthode d'analyse qualitative et quantitative.**

La fluorescence X, appelée également *XRF*, est généralement une technique d'analyse globale du solide portant sur une surface de plusieurs  $\text{cm}^2$  de ce solide. Dans la plupart des cas, l'état de l'échantillon reste le même au cours de l'analyse, ce qui rend cette méthode d'analyse *non destructive*.

### I.4 Configuration des systèmes d'analyse

Les principales qualités de la spectrométrie de fluorescence X sont sa simplicité d'emploi, sa rapidité, sa sensibilité, sa précision et sa nature non destructive dans la majorité des cas. Les méthodes d'analyse consistent à déterminer la distribution spectrale du rayonnement de l'échantillon, c'est-à-dire :

$$I = f(\lambda) \quad (1.8)$$

ou

$$I = f(E) \quad (1.9)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde et  $E$  l'énergie du rayonnement.

Cette analyse spectrale s'effectue à l'aide :

- d'un *spectromètre à dispersion angulaire de longueur d'onde* (WDXRF),
- d'un *spectromètre à dispersion d'énergie* (EDXRF),
- d'un *spectromètre à réflexion totale* (TXRF),
- ou d'un *spectromètre hybrid* (K-edge).

#### I.4.1 WDXRF

La méthode d'analyse par dispersion angulaire de longueur d'onde - WDXRF - permet d'obtenir une excellente résolution (tableau : 1.2). Cette méthode, encombrante et qui nécessite des temps d'acquisition longs, détermine les éléments de manière séquentielle<sup>d</sup> avec, généralement, un cristal de diffraction plan tournant associé à des collimateurs à fentes de Soller (figure : 1.9). Le détecteur, positionné à l'angle de  $2\theta$ , mesure les longueurs d'onde réfléchies du cristal grâce à la relation de Bragg :

$$\lambda = 2d(hkl)\sin\theta/n \quad (1.10)$$

avec  $d(hkl)$  l'équidistance des plans du cristal réflecteurs et  $n$  l'ordre de l'harmonique. Grâce à la rotation du cristal, on en déduit les longueurs d'onde des rayonnements détectés.

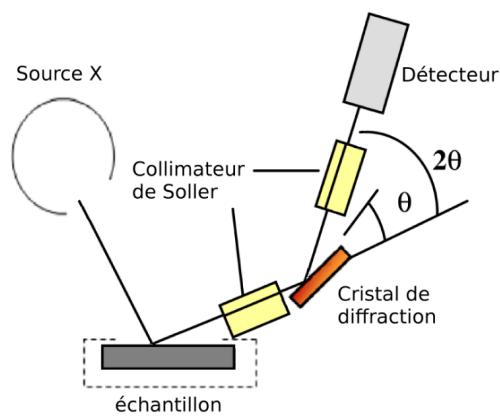


FIGURE 1.9 – Spectromètre à dispersion angulaire de longueur d'onde - WDXRF [9].

| Propriété           | WDXRF  |
|---------------------|--|
| Mesure des éléments | séquentielle ou simultanée                               |
| Pièce mobile        | cristal et goniomètre                                    |
| Coût                | élevé  |
| Domaine analytique  | (Be sous vide) bore à l'uranium                          |
| Résolution          | excellente : 5 à 20 eV                                   |
| Sensibilité         | éléments légers : raisonnable<br>éléments lourds : bonne |
| Limite de détection | mg/g à µg/g  |

Tableau 1.2 – Propriétés d'un spectromètre dispersif en longueur d'onde [9, 10].

La résolution d'un spectromètre WDXRF ne dépend pas de la résolution du détecteur mais dépend du cristal, du dispositif optique et de l'utilisation de collimateurs. Suivant les éléments à analyser, des collimateurs sont utilisés pour sélectionner le meilleur compromis intensité-résolution. Une meilleure résolution est obtenue par un spectromètre focalisant, avec une surface active réduite de l'échantillon [10]. La résolution effective du système est de l'ordre de 20 eV pour un système peu coûteux, et de l'ordre de 5 eV pour un système de laboratoire.

Les éléments très légers, comme le bore ou le carbone, peuvent être analysés avec un spectromètre à dispersion angulaire de longueur d'onde. La mise sous vide du spectromètre rend l'analyse du beryllium possible.

#### I.4.2 EDXRF

Les spectromètres à dispersion en énergie - EDXRF - permettent un montage compact simplifié peu onéreux (figure : 1.10) et une acquisition rapide du spectre avec un détecteur dispersif en énergie (figure : 1.11), au prix d'une résolution et d'un bruit de fond généralement moins bons que pour un spectromètre WDXRF. La

d. Seuls quelques spectromètres de fluorescence X de type WDXRF proposent une analyse simultanée des éléments. Ces spectromètres sont volumineux, coûteux et ne sont pas destinés à l'analyse en ligne.

résolution du spectromètre dépend de la résolution du détecteur. La résolution du pic Mn-K<sub>α</sub> à 5,9 keV est, selon les propriétés (composition, surface) du détecteur, comprise entre 125 eV et 150 eV avec les détecteurs les plus récents. Cette résolution est généralement meilleure lorsque la surface du détecteur est réduite.

L'optimisation et la réduction du bruit de fond d'un spectromètre EDXRF peut conduire à des limites de détections semblables à celles d'un spectromètre WDXRF [11]. La limite de détection varie du mg/g pour une acquisition de quelques dizaines de secondes jusqu'au  $\mu\text{g}/\text{g}$  pour une acquisition de plusieurs centaines de secondes.

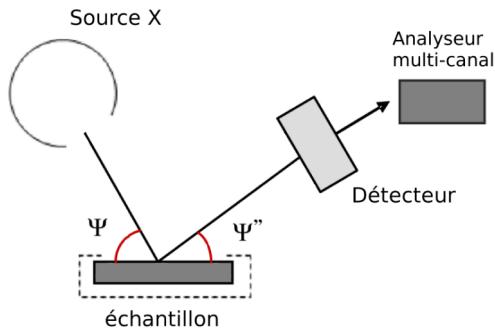


FIGURE 1.10 – Spectromètre dispersif en énergie - EDXRF [9].

| Propriété           | EDXRF   |
|---------------------|---|
| Mesure des éléments | simultanée  |
| Pièce mobile        | aucune  |
| Coût                | relativement faible                                 |
| Domaine analytique  | sodium à l'uranium                                  |
| Résolution          | $\geq 125 \text{ eV}$                               |
| Sensibilité         | éléments légers : faible<br>éléments lourds : bonne |
| Limite de détection | mg/g à $\mu\text{g}/\text{g}$                       |

Tableau 1.3 – Propriétés d'un spectromètre dispersif en énergie [9].

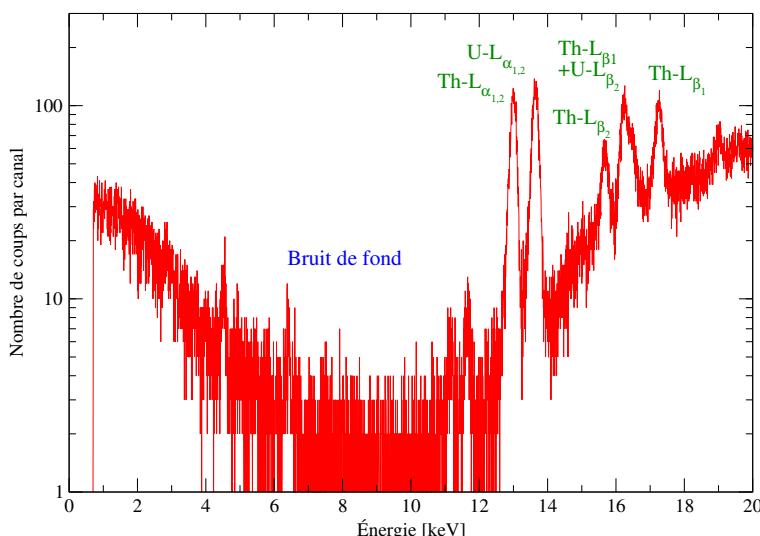


FIGURE 1.11 – Spectre de fluorescence X d'une solution de thorium et d'uranium [2].

#### I.4.3 TXRF

La spectrométrie de fluorescence X par réflexion totale - TXRF - est une méthode analytique pour déterminer simultanément des éléments traces dans différentes sortes d'échantillons, comme des échantillons radioactifs composés de thorium ou d'uranium [12, 13]. Pour quantifier des faibles teneurs, le bruit de fond est réduit :

- en utilisant un faisceau X incident polarisée et/ou quasi monochromatique suivant un angle d'incidence extrêmement faible, inférieure à l'angle critique (figure : 1.12) afin que les rayons X incidents ne pénètrent pratiquement pas l'intérieur de la matière mais soient presque totalement réfléchis à sa surface,
- en utilisant une pompe à vide pour minimiser l'atténuation du rayonnement de fluorescence.

Le détecteur est positionné à la normale de l'échantillon. Des éléments légers à l'état de trace comme le carbone peuvent ainsi être analysés [14]. Cette méthode affiche une limite de détection de l'ordre du ng/g, une grande sensibilité et un domaine linéaire de quantification sur trois ordres de grandeur. La quantification, avec cette technique analytique, des éléments de numéro atomique faible dans les échantillons environnementaux, biologiques et médicaux est de plus en plus courante et utile. En effet pour ce type d'échantillons, la quantité d'échantillon collectable est souvent très faible, insuffisante pour les méthodes spectroscopiques atomiques, mais suffisante pour la méthode TXRF (50 ng) [15].

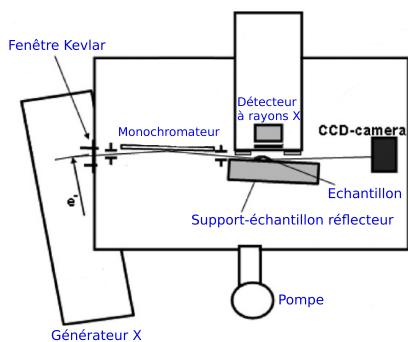


FIGURE 1.12 – Spectromètre à réflexion totale - TXRF [15].

| Propriété           | TXRF                |
|---------------------|---------------------|
| Mesure des éléments | simultanée          |
| Pièce mobile        | aucune              |
| Coût                | élevé               |
| Domaine analytique  | carbone à l'uranium |
| Sensibilité         | bonne               |
| Limite de détection | ng/g                |

Tableau 1.4 – Propriétés d'un spectromètre de fluorescence X par réflexion totale.

#### I.4.4 K-edge/K X-ray fluorescence densitometer

Le système d'analyse *hybrid K-edge/K X-ray fluorescence densitometer* combine deux méthodes d'analyse pour quantifier des solutions pouvant contenir les éléments thorium, uranium, neptunium, plutonium et americium en fortes concentrations relatives. Ce système est composé d'un générateur X de forte puissance de plusieurs milliers de Watts et de deux détecteurs (figure : 1.13) [16]. Un premier détecteur, qui est destiné à quantifier les éléments en fortes concentrations à partir d'une dizaine de g/L jusqu'à plusieurs centaines de g/L, est aligné à l'échantillon et la source X. La concentration d'un élément majeur *A* est égale à :

$$C_A \text{ [g.cm}^{-3}\text{]} = \frac{\ln[T(E_-)/T(E_+)]}{[\mu_{A,K}(E_+) - \mu_{A,K}(E_-)]x} \quad (1.11)$$

avec  $T(E_-)$  et  $T(E_+)$  l'intensité mesurée du spectre en-dessous et au-dessus de l'énergie de liaison K de cet élément *A*,  $\mu_{A,K}(E_+)$  et  $\mu_{A,K}(E_-)$  les coefficients d'atténuation massique au-dessus et en-dessous de l'énergie de liaison K de cet élément *A* [ $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ] et  $x$  l'épaisseur de l'échantillon [cm]. Un deuxième détecteur, qui est destiné à quantifier les éléments en faibles concentrations à partir d'une centaine de mg/L, est positionné environ à  $150^\circ$  de l'axe source X-échantillon. Celui-ci mesure le spectre de fluorescence X de l'échantillon.

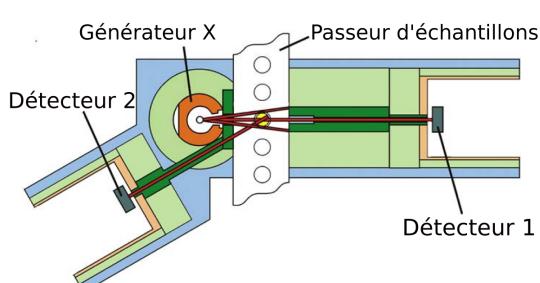


FIGURE 1.13 – K-edge/K X-ray fluorescence densitometer [17].

| Propriété           | K-edge/K-XRF  |
|---------------------|---------------|
| Mesure des éléments | simultanée    |
| Pièce mobile        | aucune        |
| Coût                | élevé         |
| Domaine analytique  | transuraniens |
| Sensibilité         | moyenne       |
| Limite de détection | 100 mg/L      |

Tableau 1.5 – Propriétés d'un spectromètre hybrid K-edge/K X-ray fluorescence densitometer.

Cette technique analytique est coûteuse, encombrante, et requiert différents systèmes de refroidissement liquide.

## Synthèse : Analyse par fluorescence X dispersive en énergie

La configuration du système d'analyse la plus adaptée à l'analyse en ligne des transuraniens est la méthode par dispersion en énergie EDXRF, car cette configuration est la plus compacte et simple, la moins onéreuse, et peut analyser les éléments rapidement et simultanément.

### I.5 Instrumentation

Un spectromètre de fluorescence X dispersif en énergie est composé d'une source de rayons X et d'un détecteur à rayons X dispersif en énergie. Ces deux éléments permettent d'étudier les interactions matière-rayonnement au sein de l'échantillon. La source de rayons X, qui produit un rayonnement spécifique appelé également *rayonnement primaire*, excite l'échantillon, alors que le détecteur mesure l'intensité du rayonnement émis par l'échantillon. L'ensemble permet l'analyse de l'échantillon.

#### I.5.1 Source de rayons X

Pour utiliser le principe de la fluorescence X, le rayonnement X incident doit être suffisamment énergétique, pour éjecter les électrons du cortège électronique des atomes de l'échantillon. Deux types de sources de rayons X de faible volume, au maximum de quelques dizaines de centimètre de côté, sont couramment utilisés dans les laboratoires ou dans les industries : les générateurs X et les sources radioisotopiques. Il existe également une source de rayons X de grande brillance mais de très grande envergure (installation de plusieurs centaines de mètre de diamètre) : le rayonnement synchrotron. Cette source est utilisée pour analyser des éléments traces (jusqu'au ng/g) dans différents types d'échantillon [18, 19] mais est inadaptée à l'analyse en routine.

Le rayonnement incident doit être caractérisé avec précision, car il a une grande influence sur le spectre de fluorescence X [20].

##### I.5.1.1 Source radioisotopique X

Une source radioisotopique est un ensemble d'atomes radioactifs en phase solide ou en phase liquide. Ces éléments radioactifs se désintègrent selon leurs propriétés nucléaires soit par émission d'une particule  $\alpha$ , soit par émission d'une particule  $\beta$ , soit par capture électronique. Lorsque le noyau est dans un état excité, des photons gamma et/ou des photons X sont émis. Bien que les photons  $\gamma$  aient parfois une énergie équivalente à des photons X, leur origine diffère : ces photons proviennent respectivement du noyau et du cortège électronique.

Les sources radioisotopiques sont caractérisées par :

- le type de décroissance radioactive,
- l'activité de la source,
- la demi-vie du radioélément, appelée également période,
- la répartition énergétique des rayonnements émis.

Les sources radioisotopiques utilisées pour la spectroscopie X émettent à des énergies spécifiques et très variées (tableau : 1.6). Le choix de la source radioisotopique (énergie et intensité) dépend de l'application : l'état physique de l'échantillon, la taille de l'échantillon, l'analyte, la concentration de l'analyte, l'énergie de liaison des électrons des sous-couches électroniques de l'analyte, et la concentration des autres éléments [21].

| Radionucléide          | Mode de désintégration          | Période [année] | Énergie des rayons X et $\gamma$ [keV] | Excitation des sous-couches électroniques des transuraniens |
|------------------------|---------------------------------|-----------------|--|---|
| $^{55}\text{Fe}$       | Capture électronique            | 2,7             | 5,95 ; 6,5                             | M   |
| $^{238}\text{Pu}$      | $\alpha$                        | 88              | Raies L de U                           | L, M  |
| $^{109}\text{Cd}$      | Capture électronique            | 1,3             | 22,1 ; 25,0 ; 25,5                     | L, M  |
| $^{241}_{95}\text{Am}$ | $\alpha$                        | 433             | 59,5                                   | L, M  |
| $^{57}\text{Co}$       | Capture électronique            | 271,79          | 122 ; 136                              | K, L, M   |
| $^{133}\text{Ba}$      | Capture électronique            | 10,54           | 303 ; 356                              | K, L, M   |
| $^{192}\text{Ir}$      | Capture électronique, $\beta^-$ | 73,82           | 296 ; 308 ; 468                        | K, L, M   |

Tableau 1.6 – Sources radioisotopiques X et  $\gamma$  utilisées en fluorescence X [22].

Les avantages des sources X radioisotopiques portent sur :

- un nombre de désintégration par seconde stable sur une courte période et non sensible aux variables externes comme la température, la pression, ou l'environnement chimique,
- une utilisation simple néanmoins soumise à des précautions et à des autorisations administratives,
- des dimensions faibles,
- un faible coût.

Ces particularités rendent les sources radioisotopiques particulièrement adaptées à l'analyse en milieu industriel. Le spectromètre doit néanmoins faire l'objet d'un ré-étalonnage régulier puisque l'activité de la source décroît, parfois très rapidement, en fonction du temps (équation : 1.14). Cette variation dépend de la demi-vie radioactive  $T_{1/2}$  de l'élément.

L'activité A d'une source radioisotopique correspond au nombre de désintégration par unité de temps :

$$A = \frac{dN}{dt} \quad (1.12)$$

$$= -\lambda N \quad (1.13)$$

avec  $N$  le nombre de désintégration, et  $\lambda$  la constante de désintégration radioactive du radioélément avec  $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$ .

Après intégration, la loi de l'activité évolue selon la forme bien connue :

$$A(t) = A_0 \times e^{-\lambda t} \quad (1.14)$$

avec  $A_0$  l'activité à l'instant  $t_0$ .

Le ré-étalonnage dépendra principalement de la constante de désintégration radioactive  $\lambda$  du radionucléide et de la précision de l'analyse souhaitée. L'unité de l'activité employée est le *Becquerel*, noté *Bq*. Elle exprime le nombre de désintégrations par seconde et remplace l'ancienne unité d'activité : le *Curie* (1 Ci =  $3,7 \cdot 10^{10}$  Bq).

### I.5.1.2 Générateur X

Un générateur à rayons X, appelé aussi *tube à rayons X*, est un instrument qui génère des rayons X sous l'effet d'un bombardement d'une cible par des électrons. On distingue trois sortes de tube à rayons X :

1. les tubes à cathode chaude, de loin les plus utilisés,
2. les tubes à cathode chaude et anticathode tournante,
3. les tubes à cathode froide réservés à quelques applications très spécifiques.

La puissance des générateurs X disponibles varie de quelques watts à plusieurs dizaines de milliers de watts.

#### a) Tube à rayons X à cathode chaude

Les tubes à cathode chaude, appelés parfois tubes de *Coolidge*, produisent un rayonnement X polychromatique à travers une fenêtre latérale ou à travers une fenêtre frontale.

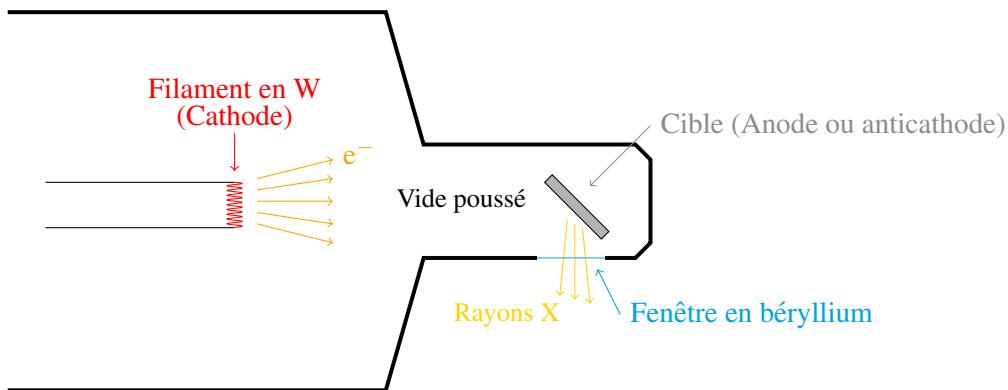


FIGURE 1.14 – Schéma d'un tube à rayons X à cathode chaude à fenêtre latérale.

### Fonctionnement d'un générateur X

Le principe de fonctionnement d'un tube à rayons X à cathode chaude repose sur (figure : 1.14) :

- la production par émission thermo-électrique d'un faisceau d'électrons à partir d'un filament (cathode),
- l'accélération de ces électrons en direction de l'anode par une forte différence de potentiel V ( $\gg 1000$  volts),
- l'interaction entre les électrons et la cible (anode ou anti-cathode) produisant des photons X,
- la sortie de ces photons X, hors de l'enceinte sous vide, à travers une fine fenêtre de quelques dizaines à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  de beryllium ( $Z=3$ ).

À la différence d'une source radioisotopique, le flux de photons X émis par le générateur X, qui est contrôlé par l'intensité des électrons et la tension d'accélération de ces électrons, peut être facilement ajusté.

La cathode et l'anti-cathode sont mises dans une enveloppe sous vide poussé ( $< 2.10^{-3}$  Pa) pour ne pas engendrer des arcs électriques sous l'effet des électrons de haute tension, pour faciliter le déplacement des électrons puisque le parcours maximal des électrons à 50 keV est environ 4,1 cm dans l'air sec [23], et pour empêcher la combustion du filament de tungstène. Ce vide est maintenu soit par une enveloppe scellée en verre, en métal ou en céramique soit par un système de pompe. Les tubes à rayons X sont respectivement qualifiés de *tube scellé* ou de *tube démontable*. La fenêtre de sortie en beryllium maintient le vide et filtre, en fonction de son épaisseur, les rayonnements les moins énergétiques.

Le rendement d'un générateur X est faible car les électrons incidents ionisent peu les atomes de l'anticathode. L'énergie incidente des électrons se dissipe principalement sous forme de chaleur dans l'anticathode. La puissance maximale d'un générateur X, *i.e.* la tension d'alimentation multipliée par l'intensité du courant électronique, est limitée par la capacité à évacuer la chaleur intérieure pour éviter la fusion de l'anticathode (cible). Cette valeur est déterminée par le constructeur. L'anticathode, métallique de haute pureté, qui est en général un bon conducteur thermique : cuivre, tungstène, molybdène, argent, or... est refroidie de deux manières :

- soit par un circuit d'eau, notamment pour les générateurs X de forte puissance (inférieure à quelques kW),
- soit par conduction thermique, pour les générateurs X compacts de faible puissance (quelques watts).

### Spectre d'émission X

Les électrons émis par la cathode ionisent seulement une partie des atomes de l'anticathode. Des lacunes apparaissent dans les cortèges électroniques de ces atomes ; des photons X caractéristiques de la composition de l'anticathode sont émis lors de la relaxation atomique. Par exemple, les photons X produits par un générateur X avec une anticathode en tungstène à une tension de 15 kV sont : W-L<sub>l</sub>, W-L<sub>α</sub>, W-L<sub>β</sub> et W-L<sub>γ</sub> (figure : 1.15). Comme les fabricants proposent des anticathodes très diverses (cuivre, or, argent, tungstène, rhodium...), l'échantillon peut être alors excité par un rayonnement X allant de quelques keV jusqu'à une centaine de keV.

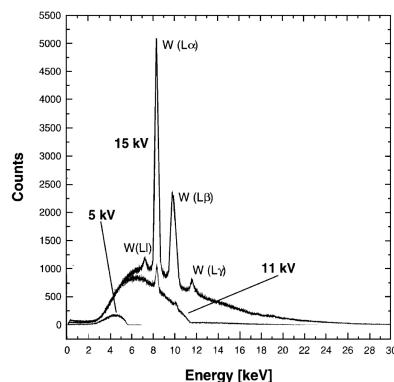


FIGURE 1.15 – Spectre typique émis par un générateur X avec une anti-cathode en tungstène (W) à différentes tensions d'accélération [24].

Le reste des électrons incidents décélère progressivement autour des noyaux des atomes de l'anticathode par interaction électrostatique. La perte d'énergie des électrons est continue ; un rayonnement de freinage continu - appelé couramment *Bremsstrahlung* - est réémis inéluctablement quelle que soit l'anti-cathode et quelle que soit la tension d'accélération des électrons. Le spectre émis par un générateur X est alors composé d'un *fond continu* et de *pics caractéristiques* de l'anti-cathode (figure : 1.15). L'intensité du fond continu et des pics caractéristiques croît lorsque la tension d'accélération des électrons augmente. La tension d'accélération doit être, au minimum, supérieure à plusieurs dizaines de kilovolts pour émettre des photons X avec une énergie supérieure à l'énergie de liaison des électrons, et ainsi étudier l'ensemble des éléments du tableau périodique : au travers des raies K pour les éléments légers et moyens et des raies L pour les éléments lourds.

### b) Tube à rayons X à cathode chaude et à anode tournante

Les générateurs X les plus puissants - plusieurs dizaines de kilowatts - utilisent une anode tournante. La rotation de l'anode permet à la chaleur du foyer d'impact des électrons de s'évacuer (figure : 1.16). L'anode n'a donc pas le temps de rentrer en fusion.

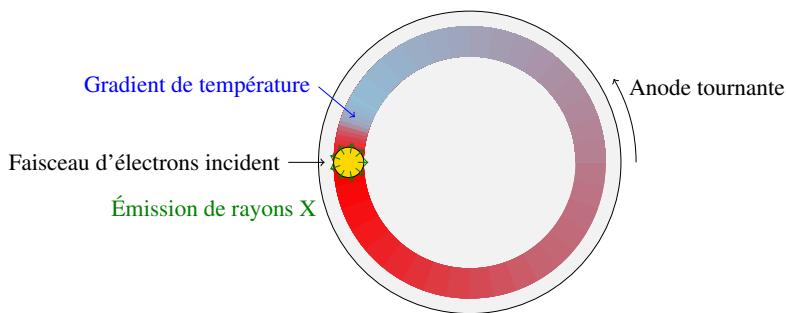


FIGURE 1.16 – Schéma d'un tube à anode tournante.

### c) Tube à rayons X à cathode froide

Les tubes à cathode froide, appelés parfois tubes de *Crookes*, placés dans un vide primaire de l'ordre de 1 Pa, produisent des impulsions de rayons X de grande intensité et de très courte durée. Ces tubes plus rares que les tubes à cathode chaude, sont généralement utilisés pour étudier des phénomènes transitoires ultra-rapides [10]. Ces tubes ne sont donc pas destinés à l'analyse par fluorescence X mais peuvent être en revanche utilisés en radiobiologie pour la production de rayons X mous et ultra-mous [25].

### Synthèse : choix de la source à rayons X

La source X d'excitation la plus adaptée à notre problématique d'analyse en ligne par fluorescence X est indéniablement le générateur X à cathode chaude de faible puissance car : l'énergie des raies X émises dépend de l'anticathode choisie, la tension d'accélération et l'intensité sont fortement modulables et son refroidissement s'effectue par conduction thermique.

### I.5.2 Détecteur à rayons X

Auparavant, les plaques photographiques étaient utilisées pour mesurer les rayons X puis ont été supplantées progressivement par des instruments plus performants : détecteur à ionisation, détecteur semi-conducteur, détecteur semi-conducteur à localisation spatiale (CCD), détecteur à scintillation... Ces instruments de mesure reposent sur le même principe, à savoir : l'ionisation des atomes d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide par les photons X. Les effets produits par le rayonnement sont mesurés sous forme d'électrons et de photons. Le rayonnement peut être identifié et discriminé en deux grandeurs : l'intensité et l'énergie.

Parmi les différents détecteurs décrits ci-dessus, seuls les détecteurs à semi-conducteurs - relativement simples d'utilisation - présentent à la fois une bonne résolution en énergie et un bon rendement de détection sur une gamme énergétique relativement large (d'une centaine d'eV à une centaine de keV). Le principe de fonctionnement d'un détecteur semi-conducteur est décrit en annexe : A.

#### I.5.2.1 Paramètre d'un détecteur à semi-conducteur

Les paramètres régulièrement employés pour caractériser un détecteur à semi-conducteur, sont [10] :

- le *temps mort* : qui correspond au temps qui s'écoule après la détection d'un photon avant que l'appareil ne puisse détecter le photon suivant.
- le *taux de comptage* : qui correspond au nombre de signaux comptés par unité de temps.
- le *rendement de détection* : qui correspond au rapport de l'intensité de rayonnement mesurée par le détecteur à l'intensité incidente sur sa fenêtre.
- la *résolution en énergie* : qui est l'écart énergétique minimal pour distinguer deux photons. Elle correspond à la largeur à mi-hauteur d'un pic, nommée couramment FWHM (full width at half maximum).

Les paramètres suivants sont également importants pour le choix du détecteur, à savoir :

- le volume ou l'encombrement,
- le mode de refroidissement,
- le coût.

#### I.5.2.2 Détecteurs semi-conducteurs

**Caractéristiques des spectres X :** En réalité, les semi-conducteurs présentent des défauts (impuretés, défauts cristallins) susceptibles d'introduire dans la bande interdite des niveaux d'énergie. Ces défauts se comportent comme des pièges ou des centres de recombinaison. La probabilité de recombinaison ou de capture est non négligeable. Une perte de charge a lieu si un porteur est relâché dans un laps de temps inférieur à la constante de temps de l'amplificateur. Les conséquences sont [26] :

- une diminution de l'amplitude des impulsions,
- la présence de traînes à basse énergie dans les spectres (figure : 1.17),
- une dégradation de la résolution en énergie.

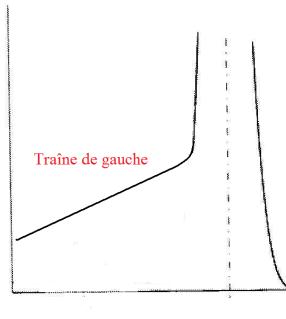


FIGURE 1.17 – Traîne de gauche.

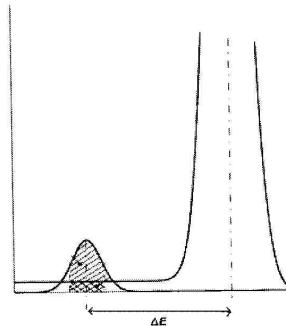


FIGURE 1.18 – Pic d'échappement.

Les pics fluorescence X mesurées par un détecteur semi-conducteur ont un profil de Voigt. Une fonction de Voigt est une fonction gaussienne convoluée à une fonction lorentzienne (figure : 1.19). Le premier terme, gaussien, est dû au bruit électronique du détecteur, aux fluctuations statistiques du nombre de paires créées, et au phénomène de piégeages des paires [27].

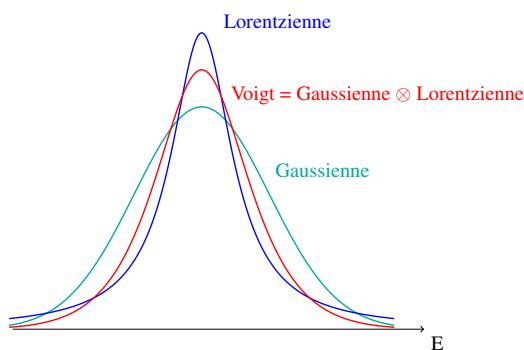


FIGURE 1.19 – Pic de fluorescence X avec un profil de Voigt.

Les spectres X peuvent également contenir des pics de diffusions de la source à rayons X, des pics parasites, des pics d'empilement ou des pics d'échappement (figure : 1.18). Les pics parasites, les pics d'empilement et les pics d'échappement seront davantage traités dans une prochaine section de ce chapitre (§II.1.3 page 22).

Étudions à présent les détecteurs semi-conducteurs les plus employés.

**Détecteurs Germanium et Si(Li) :** Comme le nombre de paires électrons-trous créées par un rayonnement X dépend fortement de la température et qu'il est d'autant plus faible que la température est élevée [28], les détecteurs semi-conducteurs doivent impérativement être refroidis pour diminuer le bruit et pour maintenir la résolution. Le cristal du détecteur semi-conducteur, à base de silicium dopé au lithium Si(Li) ou à base de germanium de haute pureté HPGe, est par conséquent refroidi à la température de l'azote liquide ( $\approx 77$  K). Les détecteurs HPGe ont atteint des performances équivalentes, voire supérieures en résolution, à celles des détecteurs Si(Li) dans une gamme d'énergie entre 200 eV à 100 keV [26]. La résolution du pic Mn-K $\alpha$  à 5,9 keV est de l'ordre de 150 eV avec un détecteur Si(Li) refroidi à l'azote liquide. Les derniers détecteurs Si(Li), refroidis de plusieurs dizaines de °C avec des composants Peltier, ont des performances comparables aux détecteurs refroidis à l'azote liquide [29, 30]. Ces éléments Peltier sont des composants électriques capables de se refroidir sous l'effet d'un courant électrique.

**DéTECTEURS À TEMPÉRATURE AMBIANTE CdTe, HgI<sub>2</sub> :** Ces détecteurs fonctionnent à température ambiante ou sont légèrement refroidis. Ils présentent, malgré les efforts apportés lors de la préparation des cristaux, un nombre de défauts cristallins et d'impuretés élevés. Les propriétés de collecte des paires engendrées par un rayonnement sont alors inférieures aux propriétés de collecte des détecteurs Si ou Ge. Malgré tout, d'excellents résultats peuvent être obtenus pour des rayonnements de faible énergie. Dans le meilleur des cas, ces détecteurs ont une résolution (175 eV à 5,9 keV) proche de celle d'un détecteur Si [26]. La plupart de ces matériaux sont bien adaptés pour des rayonnements intenses ( $> 10^5$  photons/sec).

Les détecteurs à base de CdTe, HgI<sub>2</sub>, présentent également une forte *radio* résistance, c'est-à-dire qu'ils peuvent supporter des doses de neutrons rapides ou de protons de haute énergie au moins 1000 fois supérieures aux détecteurs Si ou Ge. La dégradation n'apparaît qu'au delà de  $10^{15}$  neutrons rapides par cm<sup>2</sup> [26].

**DéTECTEUR SDD :** Grâce aux progrès de la micro-électronique, de nouveaux dispositifs à base de silicium ont vu le jour ces dernières années. Ces détecteurs, qui intègrent le premier étage d'amplification, ont un courant d'obscurité et une capacité très faibles (une centaine de femto-Farad ou  $\ll fF \gg$ ) malgré une surface élevée de détection. Certains fabricants, comme KeteK, proposent des détecteurs avec une surface allant jusqu'à 100 mm<sup>2</sup>. Le détecteur et le préamplificateur fonctionnent à une température ambiante ou proche et sont refroidis à environ -35°C par des éléments Peltier. La résolution du pic Mn-K<sub>α</sub> à 5,9 keV varie entre 125 eV et 140 eV avec un détecteur vendu dans le commerce.

Les détecteurs SDD (*silicon drift detector*), utilisent le principe de la chambre à dérive solide et sont constitués de pistes concentriques peu éloignées (figure : 1.20). Le champ de dérive des électrons est généré par cette série de pistes concentriques  $p^+$ , qui est soumise à une tension négative progressive. La fenêtre d'entrée des radiations (face du dessous) est composée d'une couche simple  $p^+$  peu épaisse soumise à une tension négative.

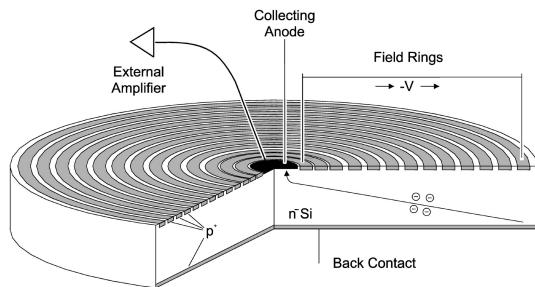


FIGURE 1.20 – Détecteur SDD (*silicon drift detector*) [31].

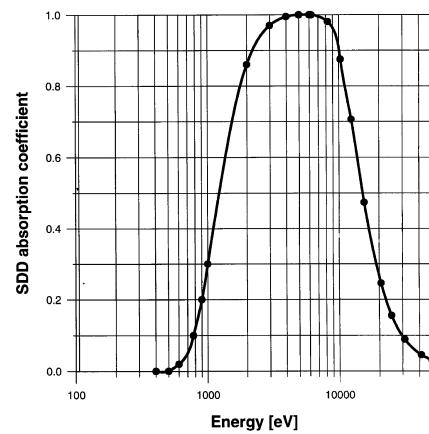


FIGURE 1.21 – Rendement de détection d'un détecteur SDD [24].

Lors des interactions photoélectriques, les photons X sont absorbés par la couche  $n$  de silicium ; des paires électron-trou sont produites. Les charges positives (trous) sont rapidement collectées par les jonctions  $p^+$ , alors que les électrons sont entraînés par le champ électrique de dérive vers l'anode. Le rendement de détection est limitée aux hautes énergies par l'épaisseur du silicium (90% à 10 keV) et aux faibles énergies par la fenêtre en beryllium (30% à 1 keV) (figure : 1.21). La fenêtre en beryllium de quelques  $\mu m$  d'épaisseur disposée à l'entrée du détecteur, qui assure l'étanchéité de la cavité et évite la condensation, absorbe en effet la plupart des photons X inférieure à 1 keV [24]. Néanmoins, le détecteur est approprié pour un large domaine énergétique de 1 à 30 keV.

### Synthèse : choix du détecteur à rayons X

Le détecteur SDD semble être le détecteur le plus adapté à notre besoin car il est résolutif, compact, autonome (refroidi par des éléments Peltier), et mesure convenablement les photons X jusqu'à une trentaine de keV. Comme la différence énergétique entre chaque raie  $L_{\alpha 1}$  des éléments substituts mercure, thallium, plomb et bismuth est environ de 280 eV (tableau : 1.7) et que les pics  $L_{\alpha 1}$  de ces quatre éléments sont discernables dans l'étude préliminaire de Sébastien Colas [2], les quatre pics  $L_{\alpha 1}$  des transuraniens uranium, neptunium, plutonium et americium seraient discernables puisque la différence énergétique entre chaque raie  $L_{\alpha 1}$  est environ de 330 eV. Cet instrument de mesure serait idéal pour mesurer simultanément les pics de fluorescence des transuraniens uranium, neptunium, plutonium et americium ainsi que les impuretés de type fer, cuivre (tableau : 1.7).

|            | $\omega_K$ | Énergie de liaison des électrons du niveau K [keV] | Raie $K_{\alpha 1}$ [keV] | Raie $K_{\beta 1}$ [keV] | $\omega_{L_3}$ | Énergie de liaison des électrons du niveau $L_3$ [keV] | Raie $L_{\alpha 1}$ [keV]      | $\omega_{L_2}$ | Énergie de liaison des électrons du niveau $L_2$ [keV] | Raie $L_{\beta 1}$ [keV]       | Raie $L_{\gamma 1}$ [keV]      | $\omega_{L_1}$ | Énergie de liaison des électrons du niveau $L_1$ [keV] | Raie $L_{\gamma 3}$ [keV]      |
|------------|------------|--|---------------------------|--------------------------|----------------|--|--------------------------------|----------------|--|--------------------------------|--------------------------------|----------------|--|--------------------------------|
| Relaxation |            |  | K-L <sub>3</sub>          | K-M <sub>3</sub>         |                |  | L <sub>3</sub> -M <sub>5</sub> |                |  | L <sub>2</sub> -M <sub>4</sub> | L <sub>2</sub> -N <sub>4</sub> |                |  | L <sub>1</sub> -M <sub>3</sub> |
| Fe         | 0,331      | 7,13   | 6,40                      | 7,06                     |                |  |                                |                |  |                                |                                |                |  |                                |
| Cu         | 0,455      | 8,99   | 8,05                      | 8,91                     |                |  |                                |                |  |                                |                                |                |  |                                |
| Hg         | 0,952      | 83,11  | 70,82                     | 80,26                    | 0,257          | 12,29  | 9,99                           | 0,344          | 14,22  | 11,82                          | 13,83                          | 0,033          | 14,85  | 14,27                          |
| Tl         | 0,996      | 85,54  | 72,87                     | 82,58                    | 0,264          | 12,66  | 10,27                          | 0,363          | 14,71  | 12,21                          | 14,29                          | 0,033          | 15,35  | 14,74                          |
| Pb         | 0,96       | 88,01  | 74,97                     | 84,94                    | 0,282          | 13,04  | 10,55                          | 0,397          | 15,21  | 12,61                          | 14,76                          | 0,032          | 15,87  | 15,22                          |
| Bi         | 0,96       | 90,54  | 77,11                     | 87,35                    | 0,288          | 13,43  | 10,84                          | 0,405          | 15,72  | 13,02                          | 15,25                          | 0,038          | 16,40  | 15,71                          |
| U          | 0,967      | 115,61   | 98,43                     | 111,30                   | 0,444          | 17,17  | 13,61                          | 0,506          | 20,95  | 17,22                          | 20,17                          | 0,149          | 21,77  | 20,71                          |
| Np         | 0,972      | 118,67   | 101,06                    | 114,23                   | 0,454          | 17,62  | 13,94                          | 0,519          | 21,61  | 17,75                          | 20,78                          | 0,157          | 22,43  | 21,34                          |
| Pu         | 0,972      | 121,79   | 103,74                    | 117,27                   | 0,463          | 18,06  | 14,28                          | 0,473          | 22,27  | 18,29                          | 21,42                          | 0,165          | 23,11  | 21,98                          |
| Am         |            | 124,98   | 106,47                    | 120,28                   | 0,473          | 18,51  | 14,62                          | 0,487          | 22,95  | 18,85                          | 22,07                          | 0,173          | 23,81  | 22,64                          |

Tableau 1.7 – Rendement de fluorescence  $\omega$  des niveaux K,  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$ , énergie de liaison des électrons des niveaux K,  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$  et énergie des raies de fluorescence  $K_{\alpha 1}$ ,  $L_{\alpha 1}$ ,  $L_{\beta 1}$ ,  $L_{\gamma 1}$  et  $L_{\gamma 3}$  des éléments d'intérêt [1, 32, 33, 34].

### I.6 Synthèse : Analyse par fluorescence X raies L dispersive en énergie

La configuration du système d'analyse la plus adaptée à l'analyse en ligne des transuraniens est la méthode d'analyse par fluorescence X-L dispersive en énergie EDXRF avec un générateur X à cathode chaude de faible puissance disposant d'une tension d'accélération supérieure à une vingtaine de kilovolts pour ioniser les éléments étudiés dans cette thèse (tableau : 1.7), et un détecteur SDD, en raison de la compacité, d'un refroidissement par effet peltier et de l'analyse simultanée rapide des éléments présents dans l'échantillon. De plus, la limite de détection est compatible avec les valeurs recherchées.

## II Analyse qualitative et quantitative par spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X est généralement une technique d'analyse élémentaire globale portant sur une surface de plusieurs cm<sup>2</sup>. L'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X primaires. L'analyse des rayons de fluorescence X caractéristiques émis par l'échantillon renseigne sur la composition qualitative et/ou quantitative de ce dernier, sous réserve de disposer d'échantillons étalons.

L'analyse qualitative consiste à identifier les éléments atomiques contenus dans l'échantillon, alors que l'analyse quantitative cherche à identifier et à quantifier les éléments atomiques. Comme nous l'avons évoqué en introduction, la concentration des éléments est comprise entre 20 mg/L et 20 g/L. Les éléments sont soit à l'état de «trace», soit à l'état «mineur», soit à l'état «majeur» (figure : 1.22).

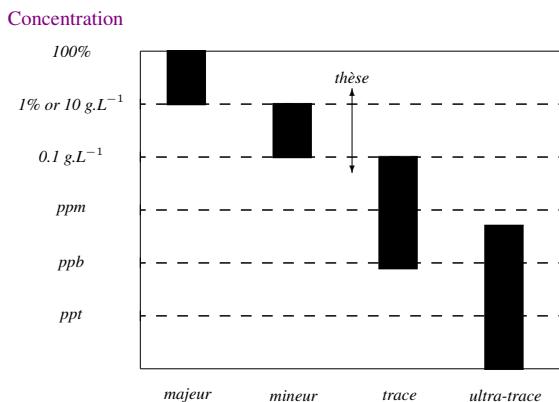


FIGURE 1.22 – Concentration des éléments d'intérêt [35].

## II.1 Analyse qualitative et approche de la quantification

### II.1.1 Composition de l'échantillon

Le spectre de fluorescence X acquis avec un détecteur dispersif en énergie et visualisé au moyen d'un PC est exprimé en nombre de coups par canal. Pour déterminer les éléments présents dans l'échantillon, le détecteur doit faire l'objet au préalable d'un *étalonnage en énergie* avec divers étalons solides ou liquides. Le spectre peut être alors exprimé en énergie ; la relation acquise  $I(E)$  permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon grâce à la position énergétique des pics de fluorescence X du spectre et des bases de données des raies de fluorescence X [1].

### II.1.2 Limite de détection

La limite de détection d'un élément est une valeur importante d'une méthode analytique, dans la mesure où elle représente la possibilité de détecter un élément en concentration très faible. Pour une concentration inférieure à cette valeur, la présence de l'élément ne peut pas être affirmée et garantie.

La concentration limite détectable d'un élément est (équation : 1.15) [36] :

$$L_d = \frac{3\sigma_b}{S} \quad (1.15)$$

avec  $\sigma_b$  l'écart-type du bruit de fond du spectre X mesuré sans l'élément d'intérêt (échantillon appelé *blanc*) et  $S$  la sensibilité [ $s^{-1}.L.mg^{-1}$ ], qui est la pente de la courbe d'étalonnage en l'absence d'effet de matrice.

Les paramètres qui influent sur la limite de détection sont :

- le temps d'acquisition,
- le taux de comptage,
- et le rapport signal sur bruit.

Ces paramètres peuvent être optimisés pour offrir une limite de détection satisfaisante.

**Temps d'acquisition :** La limite de détection diminue selon la forme exponentielle en fonction du temps d'acquisition (figure : 1.23). L'acquisition doit donc être suffisamment longue mais doit rester compatible avec l'objectif, la durée admissible d'analyse et la dérive instrumentale.

**Taux de comptage :** Le taux de comptage correspond au nombre de coups mesuré par le détecteur par unité de temps. Il peut être plus élevé lorsque le volume de l'échantillon est plus important [38], lorsque la surface du détecteur est plus grande [39] et lorsque la géométrie du spectromètre est optimisée.

e. Le MOX est un combustible nucléaire d'oxydes de plutonium et d'uranium pour les centrales nucléaires.

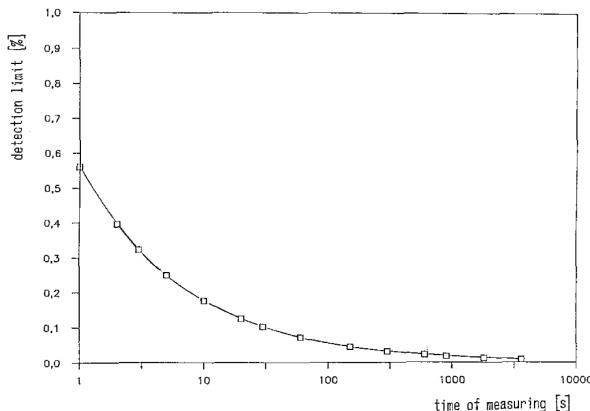


FIGURE 1.23 – Limite de détection du plutonium dans du MOX  $e(3\sigma_{\text{fond continu}})$  en fonction du temps d'acquisition par fluorescence X-K [37].

**Rapport signal sur bruit (S/B) :** Le rapport signal sur bruit d'un pic est égal à l'intensité d'un pic (S) divisée par l'intensité du bruit de fond (B) résultant de la présence d'informations étrangères au signal (équation : 1.16).

$$\frac{S}{B} = \frac{\text{Intensité d'un pic}}{\text{Intensité du bruit de fond mesurée entre un canal minimal et maximal}} \quad (1.16)$$

Ce rapport dépend :

- des défauts présents dans le semi-conducteur,
- de la chaîne électronique d'acquisition du détecteur,
- du rayonnement d'excitation,
- de l'atténuation du rayonnement caractéristique à mesurer : le signal décroît rapidement dans l'air pour les rayonnements de faibles énergies.

Le rayonnement d'excitation émis par un générateur X peut être modifié avec l'utilisation d'un filtre [40] ou d'une cible secondaire [9, 41, 42, 43, 44, 45]. L'intensité du bruit de fond de ce rayonnement peut être réduite différemment en énergie selon la composition et l'épaisseur du filtre employé en sortie de la source X. La cible secondaire, qui est également une technique conventionnelle pour réduire l'intensité du bruit de fond, produit par réflexion des photons X quasi monochromatiques en faible intensité. L'énergie de ces photons X quasi monochromatiques dépend de la composition de la cible secondaire. Les photons X de bremsstrahlung sont eux aussi presque totalement polarisés.

**Synthèse :** Pour concevoir une configuration apte à déterminer des teneurs à partir d'une vingtaine de mg/L avec un temps d'acquisition de quelques centaines de seconde, il est important de développer différents systèmes : d'abord avec un filtre puis avec une cible secondaire. Différents systèmes seront étudiés par modélisation numérique puis par expérimentation au cours de la thèse.

### II.1.3 Incertitudes d'identification

Les pics de fluorescence X mesurés renseignent en général sur la composition de l'échantillon, hormis dans quelques cas spécifiques : en présence de pics parasites, en présence d'une résolution insuffisante du spectromètre, ou dans une moindre mesure, lors d'un déplacement chimique des sous-couches électroniques.

**Pics parasites :** Les pics parasites peuvent provenir :

- des pics de fluorescence des impuretés présentes dans l'anticathode du générateur X,
- des pics de fluorescence des éléments d'une pièce ou d'un instrument du spectromètre ; le rayonnement de la source X pouvant diffuser dans le spectromètre puis irradier des éléments en dehors de l'échantillon,

- des pics d'échappement ou des pics d'empilement générés par le détecteur lorsque le rayonnement X incident est très intense.

Bien que la section efficace et le rendement de fluorescence de la couche K du silicium ( $w_{K,Si}=0,0481$  [46]) soient faibles, une partie des photons X incidents d'énergie  $E_{incident}$  ionise des atomes près de la surface du détecteur. Il arrive que des photons de fluorescence X ( $Si-K_\alpha = 1,74$  keV) émis par le détecteur s'échappent du détecteur et ne contribuent pas à l'excitation des électrons de la bande de valence des atomes de silicium. Dans ce cas, une partie de l'énergie incidente ne participe pas à la mesure. L'énergie du photon mesurée par le détecteur est alors égale à :

$$E_{nouveau} = E_{incident} - E_{Si} \quad (1.17)$$

avec  $E_{incident}$  l'énergie du photon incident et  $E_{Si}$  l'énergie du photon X s'échappant du détecteur (1,74 keV pour un détecteur en silicium). Ces pics d'échappement sont surtout prononcés lorsque l'énergie du rayonnement incident est proche de l'énergie de liaison et lorsque le rendement de fluorescence des atomes du détecteur est élevé. Les pics d'échappement générés dans un détecteur en silicium sont alors très réduits avec un rayonnement incident de plusieurs dizaines de keV.

Les pics d'empilement, appelés aussi *pile-up*, correspondent à la détection simultanée de deux photons X ou de plusieurs photons X. L'énergie du photon mesurée est alors la somme énergétique des différents photons.

**Résolution du spectromètre :** Malgré une résolution comprise entre 125 et 140 eV pour les détecteurs dispersifs en énergie les plus performants, certains pics très voisins ne sont pas disjoints et interfèrent. Le pic  $L_\alpha$  du plutonium interfère par exemple avec le pic  $K_\alpha$  du strontium (tableau : 1.8). Une déconvolution des spectres est donc nécessaire pour calculer l'intensité respective de chaque pic.

| Régions d'intérêt | ROI 1  | ROI 2                        | ROI 3                        |
|-------------------|--|------------------------------|------------------------------|
| Pics L            | Pa ( $L_\alpha$ à 13,29 keV)/U ( $L_\alpha$ à 13,61 keV)/Po ( $L_\beta$ à 13,45 keV) | Pu ( $L_\alpha$ à 14,27 keV) | Cm ( $L_\alpha$ à 14,96 keV) |
| Pics K            | Rb ( $K_\alpha$ à 13,40 keV)   | Sr ( $K_\alpha$ à 14,16 keV) | Y ( $K_\alpha$ à 14,96 keV)  |

Tableau 1.8 – Interférence des pics des impuretés avec les pics de l'uranium et du plutonium [47].

**Déplacement chimique :** Les électrons les plus périphériques sont influencés par les éléments accompagnant l'élément mesuré (appelé aussi *matrice*) en raison des liaisons chimiques. Les sous-couches les plus profondes - couche K pour les atomes légers et couches L et K pour les atomes les plus lourds - ne sont en revanche pas impactées par la matrice. Le décalage énergétique des pics est au maximum de quelques eV. Au vu de la résolution d'un détecteur SDD, la position énergétique des pics d'intérêt est alors identique pour un spectromètre EDXRF quelle que soit la matrice. Le déplacement des pics peut néanmoins être observé avec un spectromètre WDXRF ; le pic *décalé* peut être confondu avec le pic d'un autre élément.

## II.2 Analyse quantitative et correction des effets de matrice

Nous déterminons à présent la méthode la plus adaptée pour quantifier les éléments non radioactifs entre 20 mg/L et 20 g/L dans l'acide nitrique. Le nombre de photons de fluorescence X émis par un élément de l'échantillon dépend en réalité de la fraction massique de l'élément, mais également de :

1. la section efficace d'interaction des éléments présents dans l'échantillon,
2. la surface du rayonnement d'excitation,
3. la taille et la forme de l'échantillon,
4. l'épaisseur de l'échantillon,
5. la géométrie du spectromètre,
6. le flux et la distribution spectrale du rayonnement d'excitation.

En présence d'une configuration géométrique fixe du spectromètre et d'un rayonnement incident identique, l'intensité du rayonnement de fluorescence X dépend de la fraction massique de l'élément mais aussi de la matrice. On est en présence d'*effets de matrice* lorsque l'intensité du pic de l'élément n'évolue pas de manière linéaire en fonction de la concentration de cet élément. Les effets de matrice sont constatés quels que soient le pic de l'élément étudié (figures : 1.24 et 1.25) et le type d'échantillon : solide, liquide en phase aqueuse, ou liquide en phase organique... (figure : 1.25). Ces effets de matrice ne peuvent pas être ignorés, au risque de commettre une imprécision sur la quantification des éléments d'intérêt.

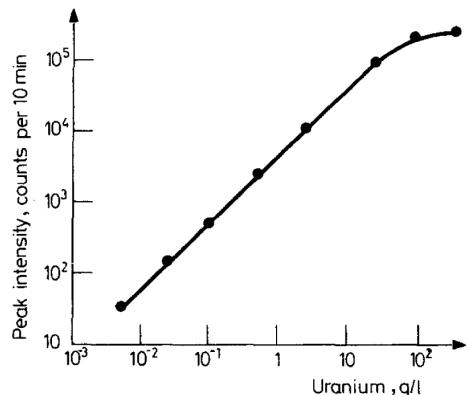


FIGURE 1.24 – Intensité du pic de fluorescence U-K<sub>α</sub> en fonction de la concentration en uranium [48].

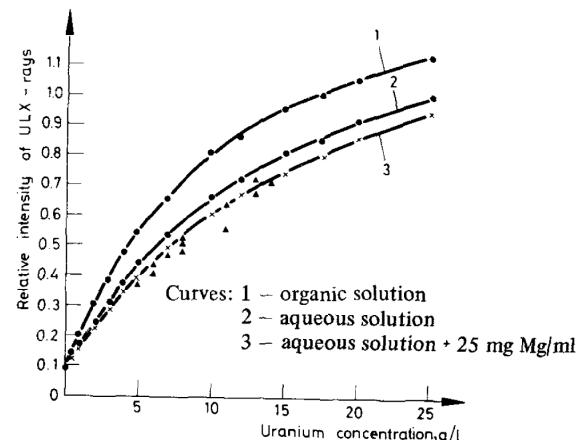


FIGURE 1.25 – Intensité du pic de fluorescence U-L<sub>α</sub> en fonction de la concentration en uranium dans diverses matrices liquides [49].

Concrètement, l'intensité évolue de façon non linéaire en fonction de la concentration de l'uranium au-dessus de 20 g/L pour le pic de fluorescence U-K<sub>α</sub> et de 4 g/L pour le pic de fluorescence U-L<sub>α</sub>. Les courbes d'étalonnage ont tendance à s'aplanir pour les concentrations les plus élevées et de manière plus marquée pour les raies L que pour les raies K.

P. Hoffmann affirme que la présence d'éléments à une concentration supérieure à 1% interfère avec l'intensité d'une autre pic et requiert une grande précision lors de la quantification [21]. Par exemple, l'analyse de solution bi-élémentaire de thorium et d'uranium révèle des effets d'atténuation, même en présence d'une faible concentration en uranium (figure : 1.26) [50]. La teneur, à partir de laquelle ces effets de matrice *interéléments* commencent, n'est pas constante et varie selon le spectromètre, les éléments et les différences entre ces éléments.

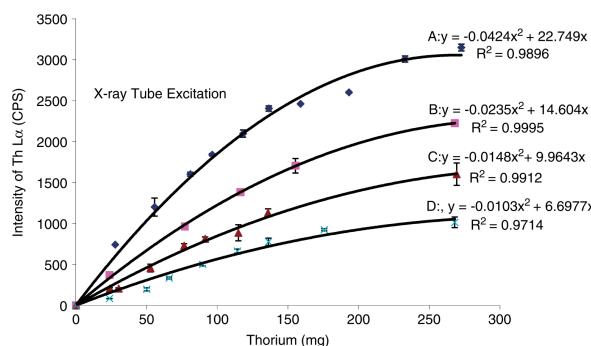


FIGURE 1.26 – Effet de la concentration de l'uranium sur l'intensité du pic du thorium avec un générateur X, pour A sans uranium, B avec C<sub>U</sub>=88 mg/L, C avec C<sub>U</sub>=176 mg/L et D avec C<sub>U</sub>=264 mg/L [50].

Les origines de ces effets de matrice sont à présent détaillées et étudiées, pour ensuite déterminer quelle méthode de correction appliquer pour quantifier les éléments d'intérêt.

### II.2.1 Origines des effets de matrice

Les effets de matrice observés dans un échantillon liquide homogène sont dus à 2 phénomènes [10] :

1. aux effets d'atténuation. Le rayonnement X incident est atténué par l'ensemble des éléments avant d'ioniser un atome : c'est l'atténuation primaire. Ensuite, le rayonnement de fluorescence X, qui est caractéristique de l'atome ionisé, est également atténué par l'ensemble des éléments avant de sortir de l'échantillon en direction du détecteur : c'est l'atténuation secondaire. L'ensemble constitue les effets d'atténuation.

Au delà d'un certain seuil, à concentration croissante d'un élément lourd dans un échantillon liquide, le rayonnement de fluorescence X au sein de la matrice liquide est de plus en plus intense mais est également de plus en plus atténué par les éléments présents dans l'échantillon. Le rayonnement s'atténue, l'intensité de fluorescence reçue par le détecteur augmente mais moins rapidement que la concentration de l'élément. On est en présence d'*effet d'auto-atténuation*. Ces effets d'auto-atténuation sont également plus marqués à une faible énergie qu'à une forte énergie car la section efficace totale est plus élevée à une faible énergie.

2. aux effet de fluorescence secondaire. Lorsqu'un échantillon contient plusieurs éléments (A, B, C. . .), si l'énergie du rayonnement de fluorescence X de l'élément B est supérieure au potentiel d'ionisation d'une sous-couche de l'élément A, un électron peut être éjecté de cette sous-couche et entraîner l'émission d'un rayonnement de fluorescence X caractéristique de l'élément A. Le rayonnement de fluorescence de l'élément A est alors renforcé (ou exalté).

Ces effets d'atténuation et de renforcement doivent être corrigés pour quantifier précisément les éléments présents dans l'échantillon liquide.

Les méthodes de correction des effets de matrice couramment employées sont maintenant présentées afin de déterminer la méthode la plus adaptée à la quantification des éléments d'intérêt entre 20 mg/L et une vingtaine de g/L dans une matrice d'acide nitrique ou d'acide fluorhydrique. La méthode de quantification retenue devra être non intrusive et non destructive pour escompter à terme quantifier les éléments d'intérêt directement à travers une fenêtre ou une cellule d'analyse dans un procédé chimique avec un spectromètre de fluorescence X et concevoir un système d'analyse simple et non générateur d'effluents radioactifs. Le développement du spectromètre se déroulant hors ligne dans cette thèse, les différents échantillons étalons ne seront pas modifiés.

### II.2.2 Corrections des effets de matrice

Les méthodes de correction des effets de matrice peuvent être classées suivant quatre types : approximation linéaire utilisant un étalon, correction de l'effet de matrice, étalon interne, corrections mathématiques. Cette partie présente les trois premières méthodes à travers leurs propriétés et leurs limites.

**II.2.2.1 Approximation linéaire** Dans les méthodes d'approximation linéaire, l'effet de matrice est rendu linéaire en fonction de la concentration lorsque l'échantillon est mince, lorsque la matrice de l'échantillon est constante, ou lorsque l'échantillon est fortement dilué ; la relation suivante peut être alors utilisée :

$$\frac{I}{I(T)} = \frac{C}{C(T)} \quad (1.18)$$

avec  $I$  et  $I(T)$  représentant respectivement l'intensité de la raie de l'élément d'intérêt dans l'échantillon et dans l'étalon, et  $C$  et  $C(T)$  représentant la concentration de cet élément dans l'échantillon et dans l'étalon.

**Echantillons minces :** Un échantillon d'une épaisseur  $t$  est considéré comme mince lorsque le produit  $\chi\rho t$  est inférieur à 0,1 avec  $\chi$  le facteur d'absorption total,  $\rho$  la masse volumique [10].

Pour un échantillon d'acide nitrique à 10% sans élément d'intérêt, le facteur d'absorption total est égal à 1,4054 cm<sup>2</sup>/g et la masse volumique égale à 1,0508 g/cm<sup>3</sup>. Cet échantillon est alors considéré comme mince lorsque  $t < 0,0677$  cm. Au vu de cette valeur, nos échantillons ne seront jamais considérés comme minces.

**Matrice constante :** La relation 1.18 peut également être appliquée lorsque les éléments analysés sont en faible concentration dans une matrice que l'on peut considérer comme constante d'un échantillon à l'autre. Cette méthode est particulièrement utile pour la recherche d'éléments traces.

L'élément cadmium est, par exemple, quantifié avec une précision de l'ordre de 2% ( $1\sigma$ ) par EDXRF dans un domaine de concentration restreint entre 6 et 90 mg/L dans des solutions d'uranium (figure : 1.27) [53].

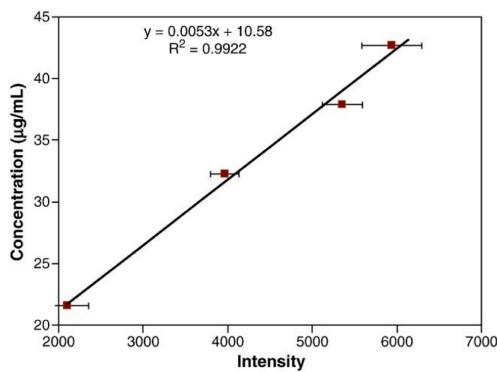


FIGURE 1.27 – Approximation linéaire - Matrice constante [53].

L'objectif étant de quantifier des éléments en fortes concentrations dans des matrices très diverses d'acide nitrique entre 0 et 60 %, notre matrice ne peut pas alors être considérée comme constante d'un échantillon à un autre.

**Dilution :** Pour un échantillon quelconque, on peut s'approcher des conditions de matrice constante en diluant l'échantillon en concentration déterminée dans une matrice à facteur d'absorption faible comme l'eau (solution liquide). La variation de l'effet de matrice est fortement atténuée et on peut utiliser la relation linéaire ; en outre, l'homogénéité est améliorée par le fait que l'échantillon est une solution homogène. Cette méthode n'est en revanche pas adaptée à l'analyse en ligne d'une solution liquide.

Les méthodes d'approximation linéaire ne sont donc pas adaptées à l'analyse en ligne de solutions en fortes concentrations (plusieurs g/L) dans des matrices très diverses.

**II.2.2.2 Correction de l'effet de matrice** La méthode de correction de l'effet de matrice consiste à tenir compte de la *non-linéarité* de la relation *intensité-concentration*.

Des courbes d'étalonnage expérimentales  $I(C)$  sont construites à partir d'un certain nombre d'étalons ayant des propriétés de matrice voisines de celles de l'échantillon. Cette méthode est en revanche limitée à des analyses simples (un seul élément ou deux éléments). Les effets de matrices interéléments ne sont pas corrigés par cette méthode.

**II.2.2.3 Méthode à étalon interne** Le principe de l'étalon interne repose sur l'ajout d'un élément E en concentration connue dans l'échantillon contenant l'élément A, et la mesure du ratio des intensités A et E (équation : 1.19) ; alors que la méthode d'addition consiste à ajouter une fraction de masse connue du même élément A dans l'échantillon.

$$\frac{C(A)}{C(E)} = \frac{I(A)}{I(E)} \quad (1.19)$$

### Étalon interne distinct de l'élément à analyser

L'étalon interne sélectionné doit être excité dans des conditions identiques et être affecté de la même façon par les effets de matrice que l'élément mesuré, quelle que soit la composition de l'échantillon. Il est alors préférable de prendre un étalon interne avec une raie de fluorescence aussi proche que possible de celle de l'élément A analysé et de s'assurer qu'aucune discontinuité d'absorption d'un autre élément majeur soit présente entre les deux raies de fluorescence des éléments A et E.

Le thorium est quantifié par EDXRF au moyen d'un étalon interne d'yttrium avec une précision de 3% entre 7 et 137 mg/L dans une solution d'acide phosphorique [56]. Un volume de 100  $\mu\text{L}$  d'yttrium ( $Z=39$ ) est ajouté à chaque échantillon. L'aire du pic Th-L $\alpha$  à 12,96 keV et l'aire du pic Y-K $\alpha$  à 14,95 keV sont ensuite utilisées pour établir la droite de calibration entre la quantité de thorium et le rapport des intensités Th-L $\alpha$ /Y-K $\alpha$ .

Cette méthode ne répond donc pas à notre besoin car nous souhaitons développer un système d'analyse simple et non générateur d'effluents radioactifs.

### II.2.3 Correction des effets de matrice avec un rayonnement diffusé

La méthode de l'étalon interne peut être remplacée par un pic de diffusion de la source X : le pic Compton ou le pic Rayleigh. Le pic Compton correspond à une diffusion inélastique du rayonnement incident alors que le pic Rayleigh correspond à une diffusion élastique du rayonnement incident à travers l'échantillon. Deux méthodes de corrections non-destructives sont à notre disposition :

1. la correction par le pic Rayleigh,
2. la correction par le pic Compton.

### Sélection de la méthode de correction

Le rayonnement diffusé à travers l'échantillon est utilisé pour corriger les effets d'atténuation d'un échantillon liquide ou solide en déterminant la valeur du coefficient d'absorption de l'échantillon, mais également pour réduire l'erreur instrumentale (stabilité du générateur X...). Le coefficient d'absorption de la solution est généralement mesuré :

- soit par transmission au moyen du pic Rayleigh (figure : 1.28), suivant la loi de Beer-Lambert (équation : 1.20),

$$I = I_0 \times e^{-\mu\rho x} \quad (1.20)$$

avec  $\mu$  le coefficient d'absorption linéaire,  $\rho$  la masse volumique de l'échantillon et  $x$  l'épaisseur de l'échantillon.



FIGURE 1.28 – Correction par le pic Rayleigh - Mesure par transmission

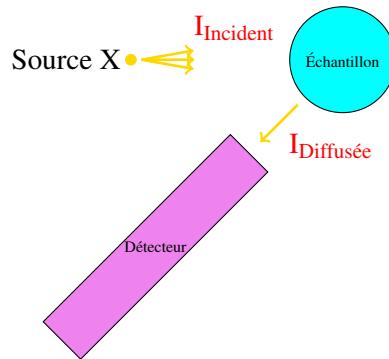
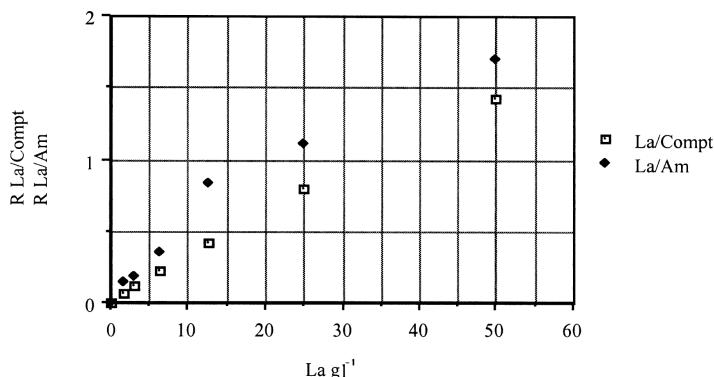


FIGURE 1.29 – Correction par le pic Compton - Mesure par réflexion

– soit par réflexion au moyen du pic Compton (figure : 1.29).

Li Wenli [57], en comparant ces deux méthodes, remarque que la correction par le pic Compton révèle un meilleur effet de normalisation que celle par le pic Rayleigh de la source d'américium (Am) lors de la quantification de terres rares avec les raies K entre 0 et 50 g/L dans une matrice acide nitrique (figure : 1.30). Dans le cas du lanthane, la courbe d'étalonnage obtenue par la correction par le pic Compton (Compt) est totalement linéaire sur l'ensemble du domaine de concentration considéré, alors que la courbe d'étalonnage obtenue par la correction par le pic Rayleigh (Am) commence à s'infléchir pour des concentrations supérieures à 10 g/L. Cette dernière n'est donc utilisable que sur des domaines de concentration restreints.

FIGURE 1.30 – Comparaison des normalisations par les corrections par le pic Compton (*Compt*) et par le pic Rayleigh de l'américium (*Am*)[57].

Sachant que le domaine de concentration étudié est assez large (entre 0 et 20 g/L), les effets de matrice dus à l'absorption seront plutôt corrigés par le pic Compton. Nous vérifierons lors de la modélisation et lors du développement expérimental du spectromètre si ce choix est le plus judicieux.

### Correction par le pic Compton

L'intensité Compton reflète les interactions entre les photons et les électrons faiblement liés, et transfère une partie de l'énergie des photons aux électrons. L'intensité du rayonnement de diffusion dépend :

- de l'énergie et de l'intensité du rayonnement primaire,
- de la composition, de la densité et du volume de la solution du récipient,
- de la géométrie et de la présence de collimateurs devant la source et le détecteur.

La position et le profil du pic Compton dépendent également de l'angle formé par la source, l'échantillon et le détecteur (figures : 1.31(a) et 1.31(b)). Selon cet angle, le profil de la diffusion inélastique Compton n'est pas

nécessairement gaussien. La correction par le pic Compton n'est par exemple pas envisageable dans ce cas pour un angle de 45° [21]. La configuration la plus adéquate doit être trouvée pour exploiter le pic Compton.

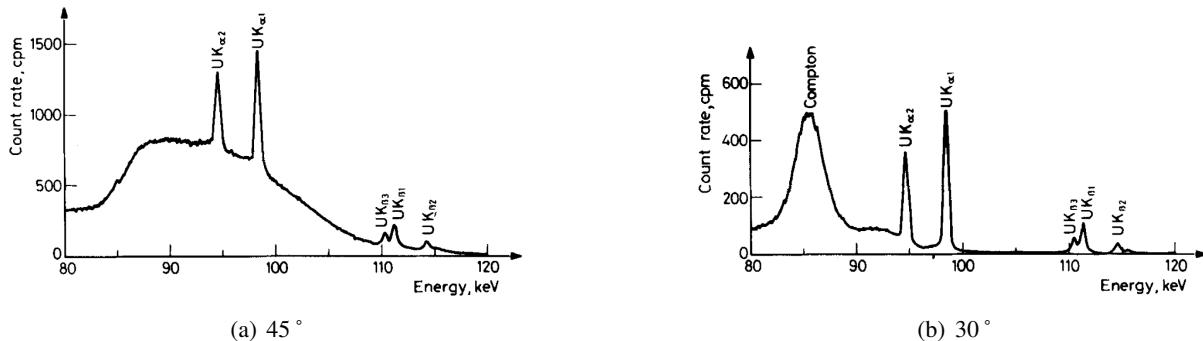


FIGURE 1.31 – Intensité, position et forme du pic Compton en fonction de l’angle source-échantillon-détecteur [21].

La modélisation numérique du spectromètre permettra de garantir la présence du pic Compton, de déterminer sa position et sa forme en fonction de l’angle. Ainsi de multiples expériences pourront être évitées.

L’intensité du pic Compton issu de la raie d’émission du générateur X est utilisée pour obtenir le coefficient d’absorption de l’échantillon  $\mu_s$ . L’expression mathématique entre le coefficient d’absorption et l’intensité du pic Compton est donnée par différents modèles. Montrons deux modèles. Harvey, qui approuve le modèle de Franzini, montre qu’une simple fonction logarithme est appropriée pour estimer le coefficient d’absorption de l’échantillon [58] :

$$\mu_s = \exp(\gamma_0 + \gamma_1 \times \ln I_{\text{Compton}}) \quad (1.21)$$

avec  $\gamma_0$  et  $\gamma_1$  des coefficients de régression. Un second modèle, de loin le plus utilisé, montre que l’intensité du pic Compton est proportionnelle à l’inverse du coefficient d’absorption de l’échantillon à la longueur d’onde  $\lambda_s$  diffusée :

$$I_{\text{Compton}}(\lambda_s) \propto \frac{1}{\mu_s(\lambda_s)} \quad (1.22)$$

Si les effets de renforcement peuvent être négligés, l’intensité de fluorescence de l’élément  $I_i$  est proportionnelle à la concentration de l’élément  $C_i$  et à l’inverse du coefficient d’absorption  $\mu_s$  lorsque l’échantillon est excité par un rayonnement monochromatique :

$$I_i \propto \frac{C_i}{\mu_s} \quad (1.23)$$

En combinant les équations 1.22 et 1.23, la concentration de l’élément trace  $i$  devient :

$$C_i \propto \frac{I_i}{I_{\text{Compton}}(\lambda_s)} \quad (1.24)$$

### Correction par le pic Compton - une méthode limitée ?

La correction par le pic Compton requiert des éléments à l’état de trace. La définition “à l’état de trace” n’est malheureusement pas unanime et pose un véritable problème. Selon Richard J.C. Brown [35], la teneur d’un élément trace est comprise entre le 0,001 µg/L et 0,1 g/L. Les éléments d’intérêt dans cette étude, qui ont une concentration entre 20 mg/L et 20 g/L, ne seraient donc a priori pas quantifiables par la correction par le pic Compton. Deux études réfutent cette hypothèse :

1. Li Wenli [57] montre qu’il est possible de quantifier les terres rares entre 0 et 50 g/L avec les raies K et le pic Compton,

2. C. Yan [59] montre également qu'il est possible de quantifier les terres rares entre 0 et 300 g/L dans une matrice d'acide chlorhydrique avec les raies K et le pic Compton.

La méthode de correction par le pic Compton pourrait donc être utilisée pour les teneurs entre 20 mg/L et 20 g/L.

Les effets de matrice interéléments d'absorption et de renforcement ne sont en revanche pas corrigés par cette méthode pour un échantillon biélémentaire de lanthane (Z=57) et de néodyme (Z=60) dans une matrice d'acide nitrique (figure : 1.32). L'intensité du pic La-K<sub>α</sub> de l'élément lanthane (32,19 keV) corrigée par le pic Compton est en effet renforcée par le pic K<sub>β</sub> de l'élément néodyme (42,2 keV) quelle que soit la concentration de néodyme. Ces deux courbes sont linéaires et superposées lorsqu'aucun effet interélément n'est présent. Ces effets sont néanmoins négligés par l'auteur puisque le procédé ne requiert pas une haute précision (incertitude supérieure à 10%) [57].

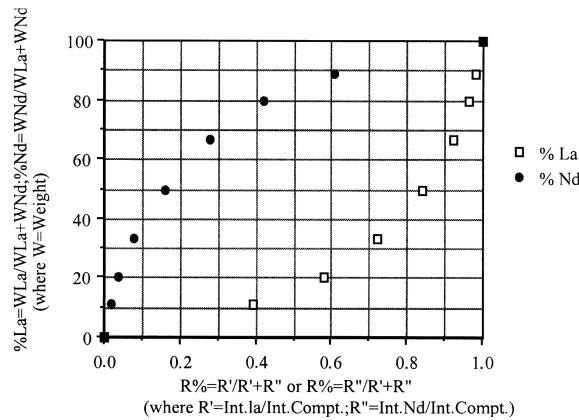


FIGURE 1.32 – Limite de la méthode - présence d'effets d'absorption et de renforcement [57].

Étant donné qu'on souhaite quantifier les éléments d'intérêts avec une incertitude et un écart à la justesse inférieurs à 10%, des corrections supplémentaires sont vraisemblablement nécessaires. Sachant que dans les échantillons solides, les effets interéléments d'absorption et de renforcement sont généralement corrigés par des méthodes mathématiques afin de diminuer les écarts à la justesse et les incertitudes, et de répondre aux impératifs analytiques de ces échantillons complexes. Ces méthodes vont à présent être étudiées.

#### II.2.4 Méthodes de correction mathématique

*Sherman* a proposé en 1955 une méthode mathématique, appelée équation de *Sherman*, qui exprime pour une source incidente polychromatique l'intensité X émise par chaque élément de l'échantillon [10, 60, 61] :

$$I_i(\lambda_i) = g_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{edge i}} \frac{I_0(\lambda) \mu_i(\lambda)}{\mu'_s(\lambda) + \mu''_s(\lambda_i)} [1 + \sum_j C_j \delta_{ij}(\lambda)] d\lambda \quad (1.25)$$

avec  $g_i$  un facteur instrumental,  $C_i$  la concentration connue de l'élément i,  $C_j$  les concentrations connues des autres éléments,  $\delta_{ij}$  le coefficient de renforcement de l'élément j sur l'élément i,  $I_0(\lambda)$  le rayonnement incident à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\mu$  le coefficient d'absorption,  $\lambda_0$  la longueur d'onde minimale du rayonnement incident et  $\lambda_{edge i}$  la longueur d'onde du potentiel d'ionisation de l'élément i. Cette équation constitue la base théorique de toutes méthodes modernes de corrections mathématiques.

*Lachance et Traill* développent, par la suite, un algorithme en 1966 avec le concept de coefficient d'influence [62]. Cet algorithme exprime la concentration d'un élément en fonction de l'intensité des raies de fluorescence X grâce à différentes hypothèses. Cette méthode de correction développée pour un échantillon avec  $n$  éléments correspond à un système de  $n$  équations, dont la forme générale pour un rayonnement primaire monochromatique

est la suivante :

$$C_J = \frac{I}{I_0} \left( 1 + \sum_{L \neq J} \alpha_{JL} C_L \right) \quad (1.26)$$

où  $C_J$  est la concentration massique de l'élément analysé ;  $C_L$  est la concentration massique des éléments de la matrice et  $\alpha_{JL}$  le coefficient d'influence interéléments d'absorption.

Pour tenir compte des effets interéléments de fluorescence secondaire, l'algorithme proposé par *Tertian* [60] comporte des coefficients d'influence correspondants  $\beta_{JL}$  :

$$C_J = \frac{I}{I_0} \left( 1 + \sum_{L \neq J} \alpha_{JL} C_J + \sum_{L \neq J} \beta_{JL} C_J C_L \right) \quad (1.27)$$

Les premières méthodes de calcul ont fait appel à des coefficients d'influence interéléments calculés par régression ou mesurés sur des échantillons étalons binaires.

La méthode des *coefficients fondamentaux* développée par *Broll et Tertian* s'attache au calcul des coefficients d'influence de façon fondamentale, à l'aide des équations de fluorescence X et d'interaction avec la matière, pour la composition réelle de l'échantillon et pour le spectre des rayons X incidents ; le calcul a lieu par itération [63].

*Rousseau*, dans plusieurs articles [60, 64], a développé en 1982 *sans approximation* à partir des équations de *Sherman* un algorithme appelé *algorithme fondamental* ou *FA*, qui relie la concentration  $C$  d'un élément en fonction de l'intensité  $I$  des différentes raies de fluorescence des éléments. Cette méthode, adaptée pour les éléments solides, est puissante car elle permet de retrouver les précédentes méthodes sans approximation. De plus, l'interprétation de *FA* est particulièrement simple et commode. L'analyse s'effectue en mode réflexion comme sur la figure 1.33.

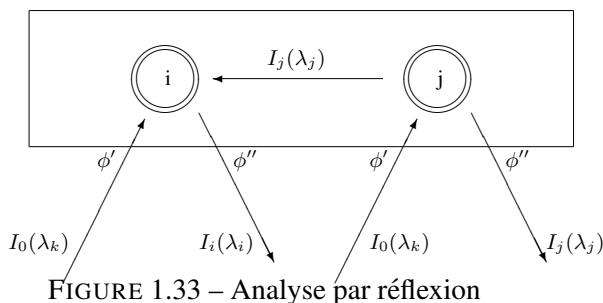


FIGURE 1.33 – Analyse par réflexion

Cette méthode de correction va être étudiée en complément de la correction par le pic Compton pour l'analyse des solutions.

### II.2.5 Présentation de l'algorithme fondamental FA [64]

L'algorithme fondamental est une méthode de correction mathématique tirée de l'équation de *Sherman* sans approximation, destinée à toutes sortes d'échantillons : alliage, roche, minerai, ciment... à condition que tous les éléments d'un échantillon soient mesurés. Ce formalisme corrige quel que soit le rayonnement incident, tous les effets de matrice interéléments d'absorption et de renforcement. Les coefficients d'influence sont différents selon le type de rayonnement incident (monochromatique ou polychromatique). La concentration des éléments est calculée par des itérations.

**Rayonnement monochromatique :** Pour une excitation monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_k$  (énergie  $E_k$ ), l'algorithme fondamental est égal à :

$$C_i = R_i \frac{1 + \sum_j \beta_{ij} C_j}{1 + \sum_j \delta_{ij} C_j} \quad (1.28)$$

avec la somme des concentrations des éléments de l'échantillon  $C_1, C_2, C_i, C_j, C_n$  normalisée :

$$C_1 + C_2 + \dots + C_i + C_j + C_n = 1 \quad (1.29)$$

La concentration  $C_i$  recherchée de l'élément  $i$ , calculée par itération, dépend du :

- rapport  $R_i$ , qui est l'intensité de la raie émise par l'élément  $i$  de l'échantillon multiélementaire divisée par l'intensité de la raie émise par l'élément  $i$  pur<sup>f</sup> :

$$R_i = \frac{I_{i\text{échantillon}}}{I_{i\text{échantillon i pur}}} \quad (1.30)$$

- et de la teneur des autres éléments  $C_j$  de l'échantillon.

Cet algorithme dépend également de deux paramètres d'influence,  $\beta_{ij}$  le coefficient d'absorption et  $\delta_{ij}$  le coefficient de renforcement, calculés théoriquement à partir des bases de données. Le coefficient  $\beta_{ij}$  peut être positif ou négatif alors que le coefficient  $\delta_{ij}$  est uniquement positif. Ces coefficients permettent de corriger les effets de matrice.

En l'absence d'effet de matrice, ces deux coefficients d'influence sont nuls. La concentration  $C_i$  est alors égale à  $R_i$  puisque la fraction (second membre) de l'algorithme est égale à 1. La disposition des coefficients d'influence à côté des teneurs des autres éléments modélise l'impact de l'élément  $j$  sur l'élément  $i$ .

Considérons maintenant la présence d'effets de matrice, si le rayonnement de fluorescence d'un élément est renforcé par un rayonnement de fluorescence d'un élément plus énergétique, le coefficient de renforcement disposé au dénominateur compense la surévaluation de l'intensité  $I_{i\text{échantillon}}$  et donc de la concentration  $C_i$ . Le coefficient  $\delta_{ij}(\lambda_k)$  de renforcement de l'élément  $j$  sur l'élément  $i$  est égal à :

$$\delta_{ij}(\lambda_k) = \frac{1}{2} D_j(\lambda_k) D_i(\lambda_k) k_j \mu_j(\lambda_k) \frac{\mu_i(\lambda_j)}{\mu_i(\lambda_k)} P_{ij}(\lambda_k) \quad (1.31)$$

avec

$$D_j(\lambda_k) = \begin{cases} 1 & \text{si } E_k \geq E_{\text{ionisation de } j} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.32)$$

avec

$$D_i(\lambda_k) = \begin{cases} 1 & \text{si } E_k \geq E_{\text{ionisation de } i} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.33)$$

avec

$$k_j = \frac{r_j - 1}{r_j} \omega_j p_j \quad (1.34)$$

avec  $r_j$  le saut de la discontinuité d'absorption de l'élément  $j$  de la raie considérée,  $\omega_j$  le rendement de fluorescence de la sous-couche considérée de l'élément  $j$  et  $p_j$  la probabilité d'émission de la raie  $\lambda_j$ ,

avec  $\mu_j(\lambda_k)$  le coefficient d'absorption de l'élément exaltant  $j$  à la longueur d'onde incidente  $\lambda_k$ ,  $\mu_i(\lambda_j)$  le coefficient d'absorption de l'élément renforcé  $i$  à la longueur d'onde du rayonnement de renforcement  $\lambda_j$ , et  $\mu_i(\lambda_k)$  le coefficient d'absorption de l'élément  $i$  à la longueur d'onde incidente  $\lambda_k$ ,

f. Échantillon composé uniquement de l'élément i

avec

$$P_{ij}(\lambda_k) = \frac{1}{\mu'_s(\lambda_k)} \ln[1 + \frac{\mu'_s(\lambda_k)}{\mu_s(\lambda_j)}] + \frac{1}{\mu''_s(\lambda_i)} \ln[1 + \frac{\mu''_s(\lambda_i)}{\mu_s(\lambda_j)}] \quad (1.35)$$

avec le coefficient d'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde incidente  $\lambda_k$  sous un angle incident  $\phi'$  (figure : 1.33), égal à :

$$\mu'_s(\lambda_k) = \sum_{n=1}^N \mu_n(\lambda_k) C_n \sin^{-1} \phi' \quad (1.36)$$

et le coefficient d'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde de fluorescence  $\lambda_i$  sous un angle de détection  $\phi''$  (figure : 1.33), égal à :

$$\mu''_s(\lambda_i) = \sum_{n=1}^N \mu_n(\lambda_i) C_n \sin^{-1} \phi'' \quad (1.37)$$

avec

$$\mu_s(\lambda_j) = \sum_{n=1}^N \mu_n(\lambda_j) C_n \quad (1.38)$$

L'absorption du rayonnement de fluorescence de l'élément i par l'élément j est modélisée par le coefficient d'influence inter-élément d'absorption  $\beta_{ij}$  :

$$\beta_{ij}(\lambda_k) = \frac{\mu_j^*}{\mu_i^*} - 1 \quad (1.39)$$

avec

$$\mu_i^* = \mu_i(\lambda_k) \sin^{-1} \phi' + \mu_i(\lambda_i) \sin^{-1} \phi'' \quad (1.40)$$

$$\mu_j^* = \mu_j(\lambda_k) \sin^{-1} \phi' + \mu_j(\lambda_i) \sin^{-1} \phi'' \quad (1.41)$$

**Rayonnement polychromatique :** Pour une source polychromatique, l'équation 1.28 devient [60, 64] :

$$C_i = R_i \frac{1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j}{1 + \sum_j \epsilon_{ij} C_j} \quad (1.42)$$

Seuls les coefficients d'influence changent dans cette équation. Les coefficients inter-éléments  $\beta_{ij}$  et  $\delta_{ij}$  deviennent respectivement  $\alpha_{ij}$  et  $\epsilon_{ij}$  égaux à :

$$\alpha_{ij} = \frac{\sum_k W_i(\lambda_k) \beta_{ij}(\lambda_k)}{\sum_k W_i(\lambda_k)} \quad (1.43)$$

et

$$\epsilon_{ij} = \frac{\sum_k W_i(\lambda_k) \delta_{ij}(\lambda_k)}{\sum_k W_i(\lambda_k)} \quad (1.44)$$

avec  $W_i(\lambda_k)$  la proportion du rayonnement incident à la longueur d'onde  $\lambda_k$

$$W_i(\lambda_k) = \frac{\mu_i(\lambda_k) I_0(\lambda_k) \Delta \lambda_k}{\mu_i^* \left[ 1 + \sum_j C_j \beta_{ij}(\lambda_k) \right]} \quad (1.45)$$

avec l'intensité spectrale incidente  $I_0(\lambda_k)$  discrétisée en longueur d'onde  $\Delta \lambda_k$ .

L'interprétation physique de l'algorithme fondamental dans le cas d'une excitation polychromatique est exactement la même que dans le cas d'une excitation monochromatique.

### III Application à l'analyse en ligne et à l'analyse des actinides

Bien qu'aucune analyse des transuraniens par fluorescence X ne soit envisagée en ligne sur un procédé durant la thèse, les caractéristiques des systèmes d'analyse en ligne existants et les spécificités liées à l'analyse des actinides par fluorescence X sont décrites, dès à présent, dans cette section pour connaître les paramètres les plus influents, à prendre obligatoirement en compte lors du développement du spectromètre prototype.

#### III.1 Analyse en ligne

Les échantillons liquides ou solides issus d'un procédé industriel sont analysés par spectrométrie d'analyse par fluorescence X de diverses manières :

- hors ligne, parfois appelée *Off-line* : un échantillon est prélevé du procédé, transporté dans un laboratoire équipé du moyen d'analyse, puis analysé.
- à la ligne, ou *At-line* : le point de prélèvement de l'échantillon et le système d'analyse sont situés à proximité des lignes des procédés.
- en ligne, ou *On-line* : un système en ligne inclut un système de prélèvement et d'analyse automatique de l'échantillon.
- dans les lignes des procédés, ou *In-line* : cette méthode d'analyse *in-situ* est faite directement à l'intérieur des procédés.

Chaque type d'analyse présente des avantages et des inconvénients dont les principaux sont listés ci-dessous (tableau : 1.9).

| Méthode d'analyse | Avantages   | Inconvénients  |
|-------------------|---|--|
| Hors ligne        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Instrumentation performante manipulée par un <i>professionnel</i> de l'analyse</li> <li>• Analyse complexe possible</li> <li>• Bonne précision et bonne justesse</li> </ul>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Échantillonnage manuel</li> <li>• Délai de résultats parfois longs</li> <li>• Fréquence d'analyse en général faible</li> <li>• Coût des analyses parfois élevé (matériel et main-d'œuvre)</li> </ul>                                |
| À la ligne        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Instrumentation performante manipulée par un <i>professionnel</i> de l'analyse</li> <li>• Aucun délai dans le transport de l'échantillon</li> <li>• Précision et justesse élevées</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Échantillonnage manuel</li> <li>• Fréquence d'analyse limitée</li> </ul>  |
| En ligne          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Prélèvement de l'échantillon automatique</li> <li>• Fréquence d'analyse élevée</li> <li>• Rendu d'analyse rapide</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Développement coûteux</li> <li>• Précision et justesse légèrement inférieures</li> <li>• Analyse complexe en général impossible</li> </ul>  |
| Dans les lignes   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aucun prélèvement nécessaire</li> <li>• Détection rapide</li> <li>• Contrôle des procédés efficace et en temps réel</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Étalonnage difficile</li> <li>• Précision et justesse parfois insatisfaisantes</li> <li>• Analyse complexe en général impossible</li> <li>• Pas d'interprétations des résultats par un <i>professionnel</i> de l'analyse</li> </ul> |

Tableau 1.9 – Avantages et inconvénients des méthodes d'analyse [65].

Plus le spectromètre d'analyse est proche du procédé physico-chimique industriel et tend vers un système *On-line* ou *In-line*, plus le temps nécessaire pour analyser un échantillon est court (figure : 1.34). Le suivi du procédé peut-être alors fréquent et régulier, ce qui permet de détecter la moindre anomalie quasiment en temps réel. La performance et le bon déroulement du procédé sont accrus.

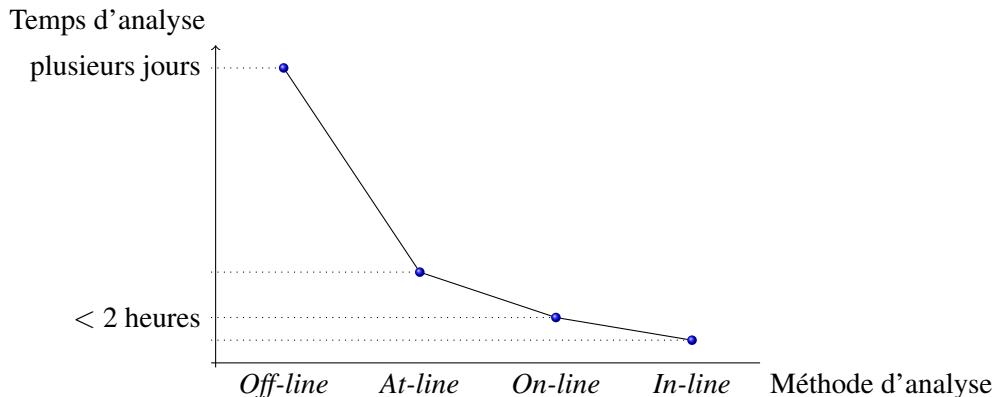


FIGURE 1.34 – Temps nécessaire pour analyser un échantillon.

Les spectromètres d'analyse par fluorescence X en ligne de solutions liquides et, tout particulièrement dans les procédés industriels, sont étudiés. L'influence de la source d'excitation y est évaluée : faut-il privilégier un générateur X ou une source radioisotopique lors d'une analyse en ligne ? Les spécificités des cellules d'analyse existantes sont illustrées. Les effets liés à une analyse en ligne sont ensuite examinés.

### III.1.1 Influence de la source d'excitation

L'analyse en ligne des procédés s'effectue aussi bien avec une source radioisotopique qu'avec un générateur X. Les deux types de source sont examinés ci-dessous.

#### Échantillon irradié par une source radioisotopique :

Le spectromètre d'analyse par dispersion en énergie, développé par Li Wenli, quantifie des terres rares dans un procédé d'extraction avec une source radioisotopique d'américium 241 de  $1,11 \cdot 10^9$  Bq et un détecteur HPGe [57]. Le procédé d'extraction des terres rares est très similaire au procédé PUREX d'extraction du plutonium et de l'uranium du combustible nucléaire car l'extraction s'effectue - elle aussi - à contre-courant au moyen d'acide nitrique et de tributylphosphate (TBP). La correction des effets de matrice par le pic Compton permet de quantifier les éléments lanthane (La) et néodyme (Nd) entre 0 et 50 g/L. La correction des effets de matrice s'effectue par contre par le pic Rayleigh pour les terres rares les plus lourdes, comme : le gadolinium, le terbium et le dysprosium [66]. Le pic Compton est en effet convolué avec les pics de fluorescence de ces éléments. Le rayonnement de diffusion utilisé n'est alors pas le même selon les éléments analysés.

La durée d'une analyse varie entre 200 et 300 secondes et ne révèle aucune différence avec une acquisition de 500 secondes. Comme ce procédé ne demande pas une grande précision ( $\pm 10\%$ ), les effets de matrice interéléments d'absorption et de renforcement sont négligés.

#### Échantillon irradié par un générateur X :

L'analyse par fluorescence X en ligne avec un générateur X est une méthode d'analyse implantée dans de nombreux procédés industriels :

1. L'installation ATLAS du LANL<sup>g</sup> a implanté sur un procédé liquide expérimental en boîte à gants, un spectromètre d'analyse en ligne par dispersion en énergie pour analyser les éléments calcium, chrome, fer, thorium, uranium, plutonium et americium, au moyen d'un générateur X de 50 kV et 0,99 mA (soit pratiquement 50 watts) avec une anticathode en rhodium et d'un détecteur Si(Li) refroidi avec des éléments Peltier [67]. L'auteur procède à deux acquisitions : une acquisition avec un générateur X à 14 kV et 0,90 mA et un filtre en aluminium de 0,127 mm pour quantifier les éléments calcium, chrome, fer avec le pic  $K_{\alpha}$ , et une autre acquisition avec un générateur X à 30 kV et 0,2 mA et un filtre de palladium à 0,127 mm

g. Los Alamos National Laboratory, USA

pour quantifier les éléments thorium, uranium et plutonium jusqu'à 20 g/L avec la raie L $\alpha$ . L'américium est quantifié grâce à son pic gamma à 26,3 keV. Les courbes d'étalonnages obtenues pour ces différents éléments sont linéaires. Le débit de la solution est de 1,56 L/h. Ce dispositif d'analyse reste néanmoins semi-quantitatif car les résultats obtenus avec le spectromètre EDXRF en ligne diffèrent des résultats du spectromètre ICP-AES (tableau : 1.10). Les effets d'absorption et de renforcement doivent alors être améliorés pour effectuer une analyse quantitative.

|                | Ca   | Cr   | Fe   | Th   | U    |
|----------------|------|------|------|------|------|
| R <sup>2</sup> | 0,68 | 0,86 | 0,84 | 0,04 | 0,88 |

Tableau 1.10 – Corrélation entre les mesures EDXRF en ligne et les mesures par ICP-AES.

2. Le site de La Hague (AREVA), spécialisé dans le recyclage du combustible nucléaire français et européen, possède plusieurs spectromètres d'analyse en ligne et dans les lignes des procédés de purification du plutonium. Actuellement, 3 spectromètres de fluorescence X-L sont installés en ligne et sont exploités en continu 24H/24, et 2 spectromètres sont exploités à la ligne et reliés à un réseau pneumatique. Les générateurs X utilisés sont volumineux, de fortes puissances (3000 watts), et refroidis à l'eau. Un monochromateur de graphite est utilisé pour diffracter le rayonnement de fluorescence des transuraniens et quantifier préférentiellement un élément. L'intensité des pics des transuraniens diffère selon le réglage et la position du monochromateur. Les spectromètres de fluorescence X-L en ligne sont implantés en sortie d'un procédé pour s'assurer que la concentration en radioélément ne dépasse pas un certain seuil. Le débit de la solution est de plusieurs dizaines de litres par heure [68]. La teneur des radioéléments uranium et plutonium, qui est beaucoup plus faible que l'objectif de cette thèse, est respectivement comprise entre 5 mg/L et 1 g/L, et entre 0,5 mg/L et 1 g/L (figure : 1.35). Le spectromètre quantifie des éléments en fortes concentrations relatives jusqu'à un rapport de 1000 (U à 500 mg/L et Pu à 0,5 mg/L). Les acquisitions durent entre 70 et 300 secondes.

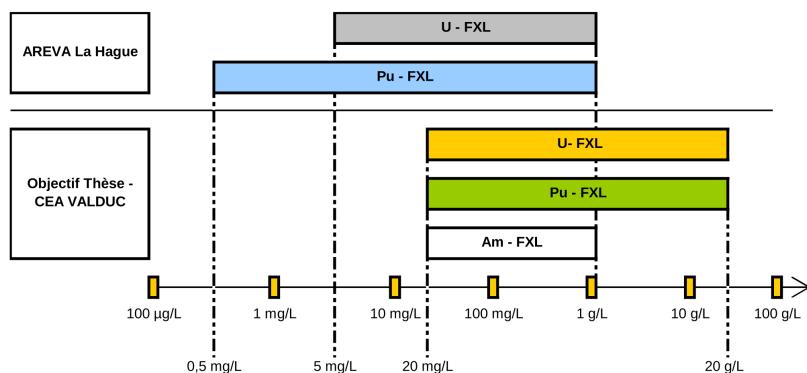


FIGURE 1.35 – Comparaison des domaines analytiques entre le spectromètre FXL de La Hague et le spectromètre FXL souhaité au CEA Valduc.

Le spectromètre FXL, qu'on souhaite développer au cours de cette thèse, diffère des spectromètres FX en ligne ci-dessus, car on souhaiterait à la fois :

1. régler le spectromètre simplement et rapidement,
2. quantifier des radioéléments, certes moins fréquemment, mais précisément (<10 %) en fortes concentrations jusqu'à une vingtaine de g/L et éventuellement des impuretés de type fer, cuivre (figure : 1.35),
3. utiliser des instruments compacts et ne nécessitant aucun liquide.

Aucune de ces deux sources ne présente une influence particulière et avantageuse lors d'une analyse en ligne sur le spectre de fluorescence X. Ces systèmes seraient donc adaptés à notre besoin. Néanmoins, la demande pour installer un générateur X de forte puissance ou une source radioisotopique X étant complexe car le faisceau X peut être très intense et très énergétique, le délai d'assemblage d'un tel spectromètre serait alors long. L'installation d'un générateur X de faible puissance et faible dimension entièrement électrique, sans eau et azote liquide, serait moins contraignante.

| Critères                 | Source radioisotopique | Générateur X de forte puissance (>1000 Watts) | Générateur X de faible puissance (quelques dizaines de watts) |
|--------------------------|------------------------|---|---|
| Intensité                | +                      | +   | +   |
| Absence de bruit de fond | +                      | -   | -   |
| Encombrement             | +                      | -   | +   |
| Réglementation           | -                      | -   | +   |

Tableau 1.11 – Comparaison de quelques critères pour une source radioisotopique, un générateur de forte puissance et un générateur X de faible puissance lors d'une analyse en ligne de radioélément.

### III.1.2 Conception d'une cellule d'analyse en ligne

Les principales caractéristiques que doit respecter une cellule d'analyse de radioéléments en ligne d'un spectromètre de fluorescence X sont succinctement montrées dans cette partie. Ces éléments de base sont à prendre en compte dès le développement du spectromètre d'analyse et pas uniquement lors de la mise en place du spectromètre sur un procédé. Dans notre cas, cette mise en place sera une étape ultérieure à la thèse. La cellule d'analyse doit en priorité satisfaire les critères de sûreté, à savoir : une étanchéité, une résistance mécanique et chimique parfaite mais qui doit être transparente aux rayons X. En outre, la sous-criticité devra être garantie dans cette cellule d'analyse (géométrie, concentrations en matériaux fissiles...). C'est pourquoi, les caractéristiques de la cellule doivent être définies et qualifiées en amont de l'installation pour anticiper les problèmes de l'analyse en ligne, pour tendre vers un dispositif de développement le plus proche possible de la cellule d'analyse en ligne définitive, afin d'éviter une nouvelle étude des interactions rayonnement-matière.

Cette qualification (au moins théorique) de la cellule permettra d'obtenir l'autorisation de réaliser des tests de validation sur des matériaux nucléaires.

La fenêtre de la cellule d'analyse doit être à la fois transparente aux rayons X de quelques keV, dépourvue d'impuretés et étanche aux solutions acides et aux particules radioactives (tableau : 1.12). Les fenêtres en carbure de bore ( $B_4C$ ) et Perspex<sup>h</sup>, qui est un polymère thermoplastique, ne sont pas les fenêtres les plus adaptées pour résister à l'acidité des solutions. La tête du générateur X de La Hague s'oxyde, malgré une double fenêtre  $B_4C$ , seulement au bout de quelques mois. Sans une optimisation du confinement, la durée de vie d'un générateur X est de 6 mois. La fenêtre en beryllium serait a priori la plus adaptée car c'est un élément inaltérable à l'air, à l'eau et à l'acide nitrique concentré [69], qui présente également un point de fusion élevé à 1551 K et qui peut être soudé à un autre métal (par exemple l'aluminium).

Le *design* de la cellule ne doit pas être négligé car la cellule d'analyse doit :

1. être complètement remplie par la solution à analyser,
2. ne présenter aucune bulle d'air.

h. Le Perspex est un des noms commerciaux du polyméthacrylate de méthyle

| Référence            | Composition de la fenêtre de mesure | Avantages/Inconvénients   |
|----------------------|-------------------------------------|---|
| [67, 69]             | Be                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Confinement de la contamination entre la boîte à gants et le laboratoire</li> <li>Élément inaltérable à l'air, à l'eau et à l'acide nitrique concentré</li> </ul>      |
| [70], AREVA La Hague | B <sub>4</sub> C                    |   |
| [53]                 | Perspex                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>Transparence aux rayons X</li> <li>Façonnage simple</li> <li>Absence d'impuretés de cadmium</li> <li>Ne garantit pas l'étanchéité pour des solutions acides</li> </ul> |

Tableau 1.12 – Composition de la fenêtre d'une cellule d'analyse

### III.1.3 Effets de l'analyse en ligne d'un liquide

#### III.1.3.1 Analyse en direct d'un liquide

Dans beaucoup de cas, les liquides peuvent être analysés en ligne. Cependant, un sérieux problème peut provenir de la formation des bulles dans un liquide, causant un remplissage incomplet de la canalisation (apparition d'un vide). La distance parcourue par le rayonnement change et provoque une erreur de comptage. Les solutions très acides requièrent des conteneurs spéciaux faits en acier inoxydable, en polyéthylène ou en polytetrafluoréthylène (PTFE ou teflon) [11]. Parfois, les fenêtres contiennent des micro-pores pour permettre au gaz de s'échapper de l'échantillon, éliminant ainsi le problème des bulles [11]. Cette solution ne peut pas être retenue et adaptée à un procédé nucléaire car le confinement de la matière nucléaire doit être garanti.

J.L. Szabo du CEA Saclay avec la collaboration de plusieurs unités, a développé une cellule d'analyse en ligne pour les actinides (figure : 1.36) [70]. Le dispositif de mesure en ligne présente :

- une tuyauterie inclinée et rapprochée,
- une cellule de mesure en deux compartiments.

La partie inférieure de la cellule est remplie par la solution alors que la partie supérieure capte la solution contenant les bulles d'air. Le remplissage de la cellule d'analyse par une solution liquide est alors complet.

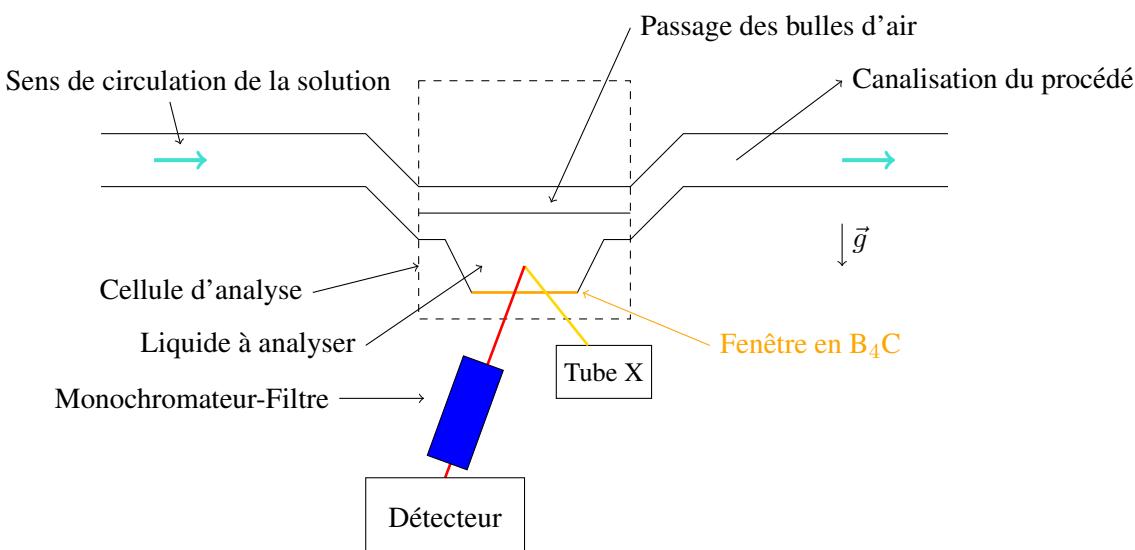


FIGURE 1.36 – Schéma d'une cellule d'analyse en ligne réalisée par le CEA Saclay [70, 71].

### III.1.3.2 Influence des paramètres dynamiques

Cette section montre l'influence des paramètres dynamiques d'une analyse en ligne (débit du fluide, volume de la cellule...) et détermine les caractéristiques des échantillons.

L'analyse d'une solution de néodyme sous écoulement permanent avec un débit compris entre 0 et 15 litres par heure révèle une bonne corrélation avec une analyse statique de cette solution (figure : 1.37) [57]. Une analyse statique correspond à une solution stationnaire dans la cellule d'analyse (débit nul). L'incertitude est inférieure à 5% quel que soit le débit de l'écoulement.

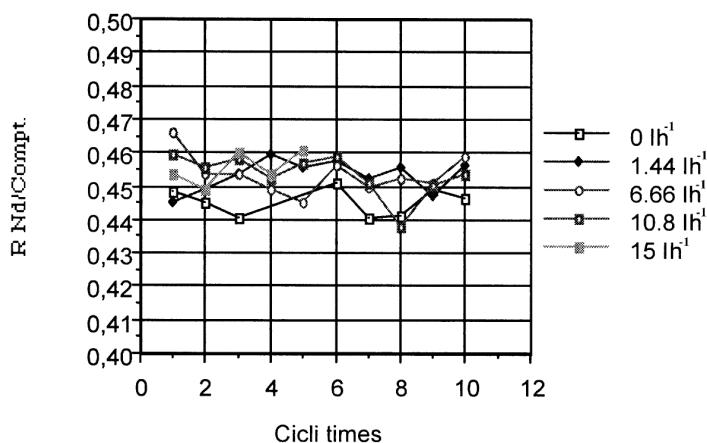
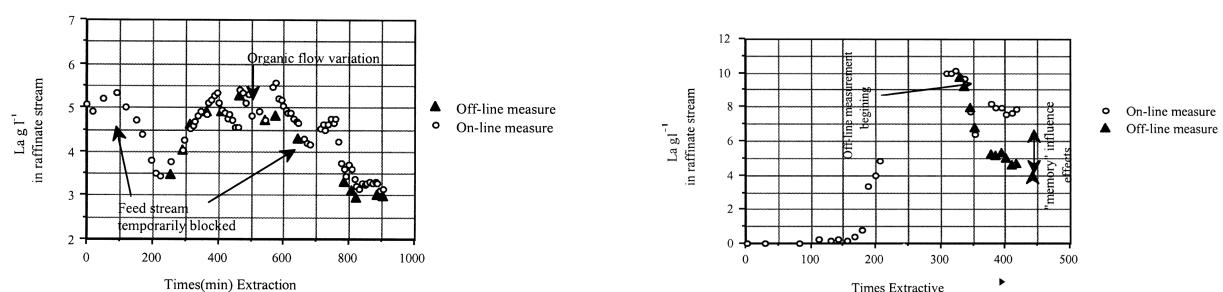


FIGURE 1.37 – Rapport de l'intensité de la raie  $K_{\beta}$  du néodyme sur l'intensité Compton en fonction du débit dans la cellule de mesure au cours du temps [57].

La présence d'*effets mémoire* est en revanche constatée lorsque le volume de la cellule est trop important et sa vidange partielle (figures : 1.38(a) et 1.38(b)). La concentration mesurée n'est alors plus représentative de celle du procédé.



(a) Concentration de l'élément Lanthane mesurée avec une analyse en ligne et une analyse hors ligne pour un échantillon de 15 mL.

(b) Concentration de l'élément Lanthane mesurée avec une analyse en ligne et une analyse hors ligne pour un échantillon de 38 mL.

FIGURE 1.38 – Présence d'effets de mémoire [57].

Le volume de la cellule d'analyse doit être faible (inférieur à une quinzaine de millilitres) et avoir un taux de vidange maximal pour déterminer la concentration réellement représentative du procédé.

### III.1.4 Maitrise et optimisation d'un procédé d'extraction liquide

Les essais de J.L. Szabo ont mis en évidence une réponse rapide d'un spectromètre au passage d'un front de concentration d'uranium dans une cellule d'analyse. Cent secondes sont nécessaires, après l'arrivée, de l'uranium

dans la cellule d'analyse, pour avoir un taux de comptage significatif (figure : 1.39) et le passage du front, qu'il soit mesuré pour un débit de 12 ou 37 L/h, est visible avec une augmentation brutale, en 100 secondes environ. Ces résultats montrent que des systèmes d'analyses automatiques en ligne peuvent être particulièrement réactifs.

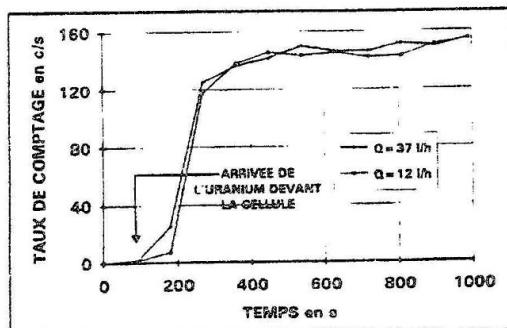


FIGURE 1.39 – Réponse à un front de concentration d'uranium [70].

**Proposition 1 :** La présence d'un indicateur numérique, comme l'intensité d'un pic d'un élément, en temps réel dans le logiciel d'acquisition permettrait, avant même la fin de l'acquisition, de détecter les évolutions brutales du procédé.

Le spectromètre EDXRF installé en ligne dans une boîte à gants au sein du procédé ATLAS<sup>i</sup> du Los Alamos National Laboratory (USA), est en mesure d'analyser simultanément des éléments radioactifs (uranium, thorium, americium) mais aussi des éléments non radioactifs comme le : fer, manganèse, strontium [67]. Cependant lorsque la teneur en americium est supérieure à 150 mg/L, les deux raies  $\gamma$  émises à 26,3 keV et 59,5 keV saturent complètement le détecteur. Le procédé ne peut alors plus être suivi.

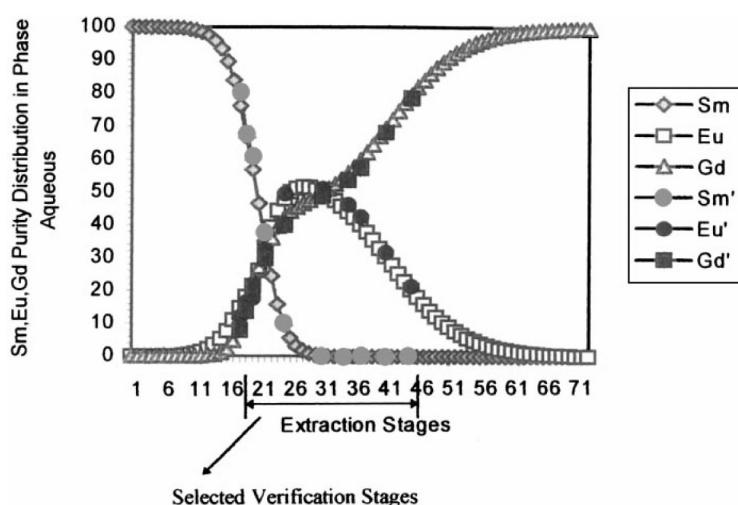


FIGURE 1.40 – Corrélation des profils de concentration modélisés par le logiciel ESRECE (sans ') avec les mesures en ligne (avec ') [66].

Dans le cas du spectromètre d'analyse en ligne par dispersion en énergie de Li Wenli, le système est couplé au logiciel de simulation d'extraction des terres rares ESRECE pour optimiser un procédé [66]. Le modèle ESRECE,

i. Advanced Testing Line for Actinide Separations

développé dans les années 2000 à partir des équations d'extraction liquide-liquide de *Alders et Lawrowski*, détermine le nombre minimal d'extractions, l'évolution des concentrations dans la phase aqueuse et dans la phase organique, à partir de la composition de la solution mère, du système d'extraction, du débit massique... Les profils de concentration fournis par le logiciel ESRECE sont très proches des mesures EDXRF en ligne (figure : 1.40). Le couplage de ces instruments permet donc non seulement de contrôler et de comprendre le processus d'extraction mais aussi d'optimiser rapidement un procédé.

### III.2 Analyse des actinides

Les actinides sont des éléments chimiques radioactifs, naturels ou artificiels, de numéro atomique compris entre 89 et 103. Les transuraniens sont des éléments chimiques supérieurs à l'uranium, *i.e.* : le neptunium de numéro atomique 93, le plutonium, l'américium... jusqu'à l'élément 118 le ununoctium. Ces éléments artificiels et instables émettent des rayonnements de différentes natures :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , X... Les rayonnements  $\gamma$  et X émis spontanément par ces radioéléments vont en partie interférer avec l'analyse par fluorescence X [21, 55, 72]. L'origine et l'intensité de ces rayonnements  $\gamma$ , X sont montrées dans cette section.

#### III.2.1 Émission de rayons X et $\gamma$ par désintégration radioactive

Des rayonnements électromagnétiques X et  $\gamma$  peuvent être produits à la suite de la désintégration radioactive  $\alpha$ ,  $\beta$  ou par capture électronique d'un radioélément. L'élément fils, radioactif ou non, mais dans un état énergétique excité revient à un état plus stable ou fondamental par transition gamma, soit en émettant de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique, soit en transférant cette énergie à un électron (conversion interne). Les rayonnements émis, par le noyau fils, sont définis par l'intensité et par l'énergie E.

**III.2.1.1 Emission  $\gamma$**  Lorsque des nucléons d'un noyau atomique se trouvent sur des états situés au dessus du niveau de fermi, c'est-à-dire dans un état lié inoccupé ou dans un état virtuel, le retour de ces nucléons excités à un état lié (noyau dans un état fondamental) s'effectue d'après le modèle en couche ou d'après les modèles collectifs :

- soit directement : émission d'un seul photon  $\gamma$ ,
- soit en cascade : émission successive de photons  $\gamma$ .

L'énergie du ou des photons  $\gamma$  est égale à la différence énergétique entre les différents états excités du noyau et est comprise entre quelques kiloélectron-volts (keV) et quelques mégaélectron-volts (MeV). Le nombre de photons  $\gamma$  émis dépend de l'isotope de l'élément (figures : 1.41(a) et 1.41(b)).

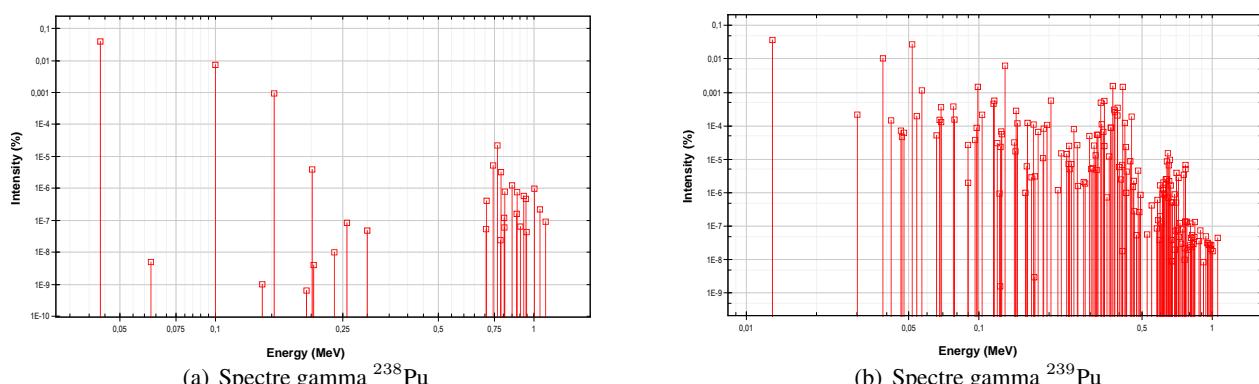


FIGURE 1.41 – Spectre  $\gamma$  du plutonium [7].

**III.2.1.2 Rayons X consécutifs à la conversion interne** Le noyau fils excité peut également passer à un niveau énergétique intermédiaire ou à son état fondamental en transférant directement une partie de l'énergie à un électron du cortège. Le transfert d'énergie à l'électron s'effectue, sans photon intermédiaire, lorsqu'une fonction d'onde d'une orbitale atomique profonde pénètre dans le noyau ; l'électron prend ainsi l'énergie de la transition nucléaire [73].

L'électron est éjecté de l'orbitale électronique avec une énergie cinétique  $E_c$ , lorsque l'énergie transférée est supérieure à l'énergie de liaison, avec :

$$E_c = E_t - E_l \quad (1.46)$$

avec  $E_t$  l'énergie de transition et  $E_l$  l'énergie de liaison de l'électron.

Après éjection de l'électron, une lacune est présente dans une couche électronique comme après l'effet photoélectrique. Un électron d'une sous-couche supérieure vient combler cette lacune ; des rayons X et des électrons Auger sont émis du fait de la relaxation atomique de l'électron entre les deux sous-couches. Des raies X-L et K sont alors émises comme par fluorescence X. **Les rayons X émis par conversion interne sont caractéristiques de l'élément fils et non de l'élément père, et ont les mêmes énergies que les raies de fluorescence de l'élément fils.**

La probabilité d'une conversion interne augmente en fonction du numéro atomique et avec une énergie de transition  $E_t$  faible. Ce processus est en compétition avec l'émission gamma. Le *coefficient de conversion interne total*  $\alpha_T$  (équation : 1.47), qui est le rapport de la probabilité par conversion interne à celle de l'émission d'un photon  $\gamma$ , varie entre 0 et l'infini :

$$\alpha_T = \alpha_K + \alpha_L + \alpha_M \quad (1.47)$$

avec  $\alpha_K$ ,  $\alpha_L$ ,  $\alpha_M$  respectivement les coefficients de conversion interne partiels de la couche K, L, M. La probabilité de conversion du niveau L1, L2 et L3 dépend du caractère multipolaire (magnétique ou électrique) de la transition. L'intensité relative des raies X dépend alors de la nature de la transition.

**III.2.1.3 Rayons X consécutifs à la capture électronique** La désintégration d'un radioélément par capture électronique provoque une lacune dans une couche K ou L. L'atome est dans un état ionisé. Un électron d'une sous-couche supérieure vient combler cette lacune par relaxation atomique et génère des photons X ou des électrons Auger caractéristiques de l'élément fils.

**III.2.1.4 Bremsstrahlung consécutif à la désintégration  $\beta$**  L'émission d'une particule  $\beta$  génère un bruit de fond X très faible, que l'on peut qualifier d'*inner Bremsstrahlung*, en raison de la décélération progressive de la particule  $\beta$  dans le champ coulombien du noyau. Ce bruit de fond est alors polychromatique. L'intensité du bruit de fond dépend du nombre de désintégrations radioactives.

## III.2.2 Intérêts des raies L

Comme nous venons de le voir, l'instabilité nucléaire des radioéléments peut provoquer l'émission d'un rayonnement électromagnétique plus ou moins intense et énergétique. Les radioéléments fils émettent des photons X-L aux basses énergies, des photons X-K aux fortes énergies et des photons  $\gamma$  principalement aux fortes énergies (figure : 1.42).

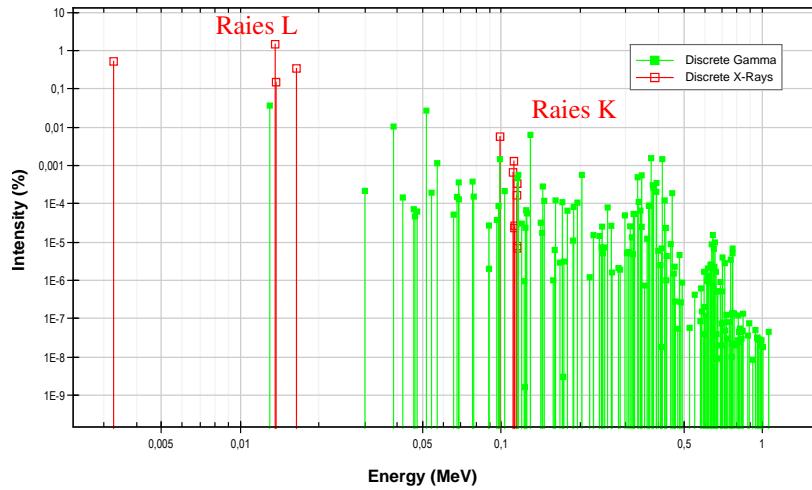


FIGURE 1.42 – Intensité des raies X et  $\gamma$  émises par le plutonium 239 [74].

Les raies L produites, par les différents isotopes d'un même élément, par conversion interne ont des énergies presque identiques (tableau : 1.13). La différence énergétique est au maximum de quelques eV. Comme la résolution des détecteurs EDXRF est en 2014 supérieure à une centaine eV, les raies L de fluorescence et de conversion interne émises par les différents isotopes d'un même élément se superposent.

|                   | Énergie de la raie $L_{\alpha_1}$ [eV] | Énergie de la raie $K_{\alpha_1}$ [eV] |
|-------------------|--|--|
| $^{233}\text{U}$  | 13614,5                                | 98435,6                                |
| $^{238}\text{U}$  | 13614,6                                | 98433,6                                |
| $^{239}\text{Pu}$ | 14279,1                                | 103735,4                               |
| $^{244}\text{Pu}$ | 14279,1                                | 103734,0                               |

Tableau 1.13 – Énergie des raies X émises par différents isotopes [1].

Le renforcement des raies de fluorescence par des raies de conversion interne dépend : des radioéléments présents dans l'échantillon (tableau : 1.14), de l'activité des éléments et des coefficients de conversion interne notés habituellement  $\alpha_i$  avec  $i$  la couche électronique. **Autrement dit, le spectre X mesuré est spécifique de l'isotopie des radioéléments lorsque ceux-ci émettent des photons X de conversion interne.**

| Isotope           | Raie $L_\alpha$ | Raie $K_\alpha$ |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| $^{235}\text{U}$  | 22              | 12,065          |
| $^{238}\text{U}$  | 7,94            | 0,00373         |
| $^{239}\text{Pu}$ | 4,66            | 0,02896         |
| $^{240}\text{Pu}$ | 10,34           | < 0,0001        |
| $^{241}\text{Pu}$ | 0,001166        | 0,001017        |
| $^{241}\text{Am}$ | 37,66           | 0,00382         |

Tableau 1.14 – Nombre de photons X émis pour 100 désintégrations pour différents radioéléments [75].

Pour l'ensemble des radioéléments étudiés dans cette thèse, seules quelques raies  $\gamma$  sont tout au plus présentes aux faibles énergies autour des raies  $L_\alpha$ . Les pics  $\gamma$  et les pics X-L interfèrent donc très peu. A contrario, le nombre de raies  $\gamma$  est plus élevé aux fortes énergies autour des pics  $K_\alpha$  (tableau : 1.15 et figure : 1.42), nécessitant de recourir à des programmes de déconvolution complexes pour déterminer l'intensité de chaque pic.

| Isotope           | Nombre de raies $\gamma$ à $\pm$ 20 keV de la raie $L_\alpha$ | Nombre de photons $\gamma$ émis autour de la raie $L_\alpha$ pour 100 désintégrations | Nombre de raies $\gamma$ à $\pm$ 20 keV de la raie $K_\alpha$ | Nombre de photons $\gamma$ émis autour de la raie $K_\alpha$ pour 100 désintégrations |
|-------------------|---|---|---|---|
| $^{235}\text{U}$  | 1   | 0,017   | 4   | 1,797   |
| $^{238}\text{U}$  | 0   | 0   | 1   | 0,0174  |
| $^{239}\text{Pu}$ | 4   | 0,03981   | 12  | 0,00695   |
| $^{240}\text{Pu}$ | 0   | 0   | 1   | 0,00714   |
| $^{241}\text{Pu}$ | 0   | 0   | 4   | < 0,0002  |
| $^{241}\text{Am}$ | 3   | 2,4489  | 8   | 0,044971  |

Tableau 1.15 – Nombre et intensité des raies  $\gamma$  des radionucléides d'intérêt [75].

Malgré un rapport signal sur bruit plus élevé [49], les radioéléments analysés par fluorescence X-L seront plus simples à exploiter car le nombre de rayonnements  $\gamma$  sera réduit entre 0 et 20 keV. Les effets apportés par les radioéléments portent principalement sur des *effets de renforcement* des pics L par conversion interne ; ces effets doivent être contrôlés pour quantifier les transuraniens. L'impact de ces effets est déterminé dans un premier temps pour des échantillons contenant principalement des radioéléments de faible activité et de longue période radioactive (de plusieurs centaines de milliers d'années), puis nous nous intéresserons dans un second temps à l'analyse des radioéléments de forte activité et de courte période radioactive (inférieure à une centaine de milliers d'année). Nous verrons que les spectromètres conçus au cours des dernières décennies adoptent des configurations et des méthodes de quantification diverses. La quantification des transuraniens s'effectuera par l'analyse des raies L.

### III.2.3 Analyse de radioéléments de périodes longues émettant des photons X par conversion interne

Le taux de renforcement des raies par conversion interne des radioéléments de faible activité et de longue période radioactive, supérieure à plusieurs centaines de milliers d'années, est à présent déterminé. Les spectromètres dispersifs en énergie utilisent aussi bien les raies L que les raies K pour quantifier des radioéléments à longue période radioactive, comme l'uranium.

Les études de R.A. Dewberry [55] et de J. Kierzek [49], utilisant une source radioisotopique de faible intensité de  $^{109}\text{Cd}$  respectivement de  $7,4 \cdot 10^4$  Bq et de  $1,1 \cdot 10^8$  Bq, ne font référence à aucun rayonnement supplémentaire en plus des rayonnements de fluorescence lorsque des échantillons d'uranium sont analysés jusqu'à 100 g/L. Mais en présence de plutonium en faible concentration ( $< 10$  mg/L) dans une solution d'uranium, des photons U-L sont produits en grandes quantités consécutivement à la désintégration  $\alpha$  du plutonium. R.A. Dewberry, pour ne pas commettre la moindre erreur sur la quantification de l'uranium et supprimer ces interférences :

1. enregistre le spectre passif émis par l'échantillon, qui correspond à une acquisition sans excitation,
2. enregistre le spectre actif, qui correspond à une acquisition avec excitation par la source radioisotopique,
3. soustrait le spectre passif du spectre actif.

Cette méthode de quantification des radioéléments par *soustraction* est très intéressante et ne requiert pas de traitement chimique spécifique (séparation du plutonium de l'uranium) pour quantifier l'uranium. L'analyse d'une solution de radioéléments de périodes longues émettant des photons X de conversion interne, comme l'uranium, revient à priori, dans certaines configurations, à une analyse d'éléments non radioactifs.

### III.2.4 Analyse de radioéléments de courte période émettant des photons X par conversion interne

Les radioéléments de courte période radioactive inférieure à une centaine de milliers d'années émettant des photons X de conversion interne, à l'image du plutonium (tableau : 1.16) ou de l'américium 241 ( $T_{1/2} = 432,6$

années), génèrent beaucoup d'interférences.

L'élément plutonium est quantifié, après quelques corrections, entre  $0,2 \mu\text{g/L}$  et  $20 \text{ mg/L}$  uniquement avec le spectre passif, donc sans source à rayons X, au terme d'une acquisition longue, parfois de plusieurs jours pour les plus faibles teneurs [76]. Les autres éléments présents dans l'échantillon ne sont pas quantifiés avec cette méthode. Pour un échantillon de plutonium composé essentiellement de  $^{239}\text{Pu}$  (93,85%), l'intensité des raies U-L produites par la désintégration du  $^{238}\text{Pu}$  et du  $^{240}\text{Pu}$  est comparable à celle du  $^{239}\text{Pu}$  (tableau : 1.16). L'intensité du pic de conversion interne U-L $_{\alpha}$  et la quantification du plutonium sont alors spécifiques à son isotopie.

| Isotope du Pu | Composition [%]   | Période [année] | Intensité de la raie U-L $_{\alpha}$ [%] |
|---------------|-------------------|-----------------|--|
| 238           | $0,012 \pm 0,002$ | 87,74           | $37,7 \pm 2,3$                           |
| 239           | $93,85 \pm 0,02$  | 24100           | $39,2 \pm 1,3$                           |
| 240           | $5,89 \pm 0,02$   | 6561            | $23,1 \pm 1,6$                           |
| 241           | $0,220 \pm 0,005$ | 14,33           | $< 10^{-3}$                              |
| 242           | $0,027 \pm 0,002$ | 373000          | $0,002 \pm 0,002$                        |

Tableau 1.16 – Intensité des raies passives U-L $_{\alpha}$  en fonction de l'isotopie du Pu [75, 76].

L'analyse des transuraniens de courte période radioactive en forte concentration (très supérieure au mg/L) est totalement différente de l'analyse de l'uranium. Pour un échantillon de plutonium à  $1 \text{ g/L}$  et d'uranium à  $2,5 \text{ g/L}$  excité par une source radioisotopique de  $^{133}\text{Ba}$  de  $3,7 \cdot 10^8 \text{ Bq}$ , le spectre X - courbe B - montre que l'intensité des pics du neptunium est du même ordre de grandeur que l'intensité des pics de l'uranium, celle des pics du plutonium est légèrement plus faibles (figure : 1.43) [21]. L'intensité des pics X n'est alors pas corrélée à la concentration des éléments. Pour déterminer les effets consécutifs à la désintégration des radioéléments, une mesure passive est réalisée. Le spectre passif - courbe A - est de même intensité que le spectre actif - courbe B. Le spectre X actif est alors composé non seulement de pics de fluorescence X et mais aussi de pics X consécutifs à la désintégration des radioéléments. La présence des pics K du plutonium résulte de l'excitation interne dans l'échantillon, tandis que les pics de conversion interne U et Np résultent de la désintégration  $\alpha$  et  $\beta$  des différents isotopes du plutonium [21]. Le lien entre l'intensité  $I_i$  et la concentration  $C_i$  de l'élément  $i$  est alors complexe.

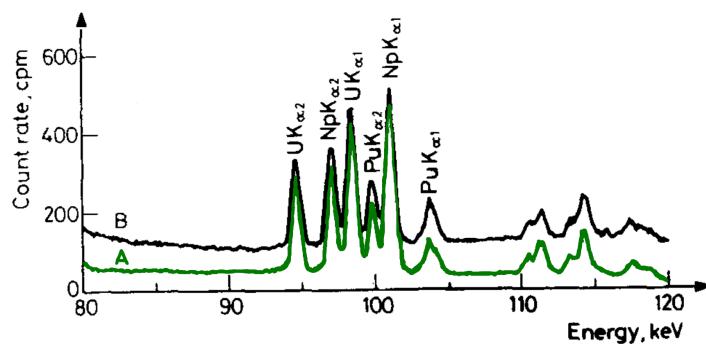


FIGURE 1.43 – Spectre passif (A) et spectre actif (B) d'un échantillon d'uranium à  $2,5 \text{ g/L}$  et de plutonium à  $1 \text{ g/L}$  excité par une source de  $^{133}\text{Ba}$  de faible activité  $3,7 \cdot 10^8 \text{ Bq}$  [21].

**Ces effets de conversion interne doivent être corrigés pour quantifier précisément les radioéléments.**

Deux corrections sont à notre disposition :

1. la correction par une source d'excitation intense,
2. ou la correction par soustraction du spectre passif.

**III.2.4.1 Correction par une source d'excitation X intense** L'intensité de la source est un paramètre important dans l'analyse des radioéléments. L'intensité des pics X est différente selon l'intensité de la source.

L'utilisation d'une source X de forte puissance d' $^{192}\text{Ir}$  de  $3,7 \cdot 10^{11} \text{ Bq}$  et d'un collimateur au niveau du détecteur pour ne pas saturer ce dernier, révèle pour cet échantillon un spectre X actif complètement différent d'une source de faible activité (figure : 1.44) [21]. L'intensité du spectre actif - courbe B - est en effet très supérieure à celle du spectre passif -courbe A. Les effets consécutifs à la désintégration des radioéléments sont alors négligeables et l'intensité des pics actifs est représentative de la concentration des éléments.

Pour des applications industrielles, une source de forte puissance d' $^{192}\text{Ir}$  paraît être adéquate mais un tube X peut être nécessaire pour des solutions contenant des produits de haute activité de fission [72].

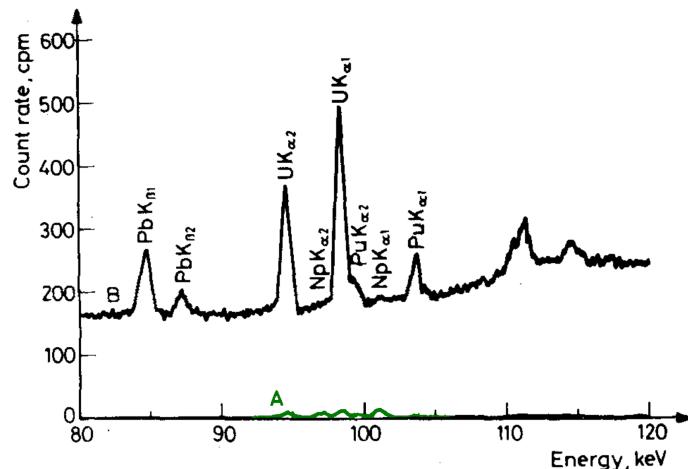


FIGURE 1.44 – Spectre passif (A) et spectre actif (B) d'un échantillon d'uranium à 2,5 g/L et de plutonium à 1 g/L excité par une source  $^{192}\text{Ir}$  de haute activité  $3,7 \cdot 10^{11} \text{ Bq}$  [21].

**III.2.4.2 Correction par soustraction du spectre passif** En présence d'une source d'excitation peu intense, les processus de conversion interne ne peuvent pas être négligés. B.L. Taylor décrit une méthode de correction simple pour éliminer ces effets. L'intensité de fluorescence peut être obtenue par soustraction du spectre passif au spectre actif. Un arrêt du fluide dans la cellule de mesure est alors indispensable puisque le spectre actif et le spectre passif doivent être acquis pour un même échantillon. Le suivi des effluents s'obtient alors par l'acquisition de deux spectres : le spectre passif et le spectre actif. Cette procédure de correction permet de corriger le fond continu dû aux radioéléments ; l'intensité de fluorescence est alors directement estimée [72].

**III.2.4.3 Dosage de l'américium** L'américium (Am) est quantifié par R.S. Day par le pic  $\gamma$  à 26,3 keV et non par le pic Am-L $\alpha$  à 14,62 keV, car :

- le bruit de fond est plus faible au niveau du pic  $\gamma$ ,
- le pic  $\gamma$  n'est pas convolué à l'instar des pics L des différents actinides.

La quantification de l'américium par analyse en ligne EDXRF est comparée à une analyse hors ligne par spectrométrie gamma au moyen du pic  $\gamma$  à 59,5 keV. Il en résulte une petite différence, due à une limite de détection plus faible (en dessous des mg/L) que par spectrométrie gamma (figure : 1.45).

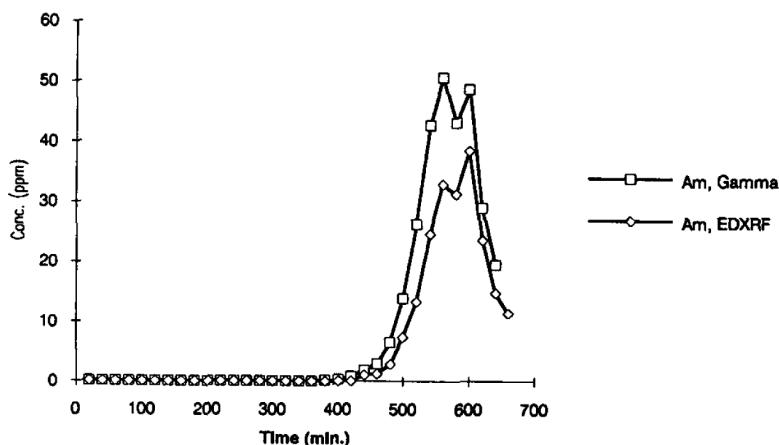


FIGURE 1.45 – Analyse de l'américium en ligne par spectrométrie EDXRF et hors ligne par spectrométrie gamma [67].

Les rayonnements  $\gamma$  émis par l'américium aux faibles énergies, principalement à 26,34 keV et 33,19 keV, deviennent problématiques lorsque la teneur en Am est supérieure à 150 mg/L [67] ; le temps mort du détecteur augmente en effet drastiquement. L'américium  $^{241}\text{Am}$ , qui se désintègre par émission  $\alpha$  en  $^{237}\text{Np}$ , émet également une forte proportion des photons Np-L par conversion interne [77].

### III.2.5 Radioéléments en fortes concentrations relatives

Des solutions bi-élémentaires de thorium et d'uranium en concentrations identiques sont quantifiées, par T. Hofmann en 1987, à partir de 50 mg/L avec les pics K (tableau : 1.17).

| Uranium | Thorium |
|---------|---------|
| 10 g/L  | 10 g/L  |
| 2,5 g/L | 2,5 g/L |
| 50 mg/L | 50 mg/L |
| 5 mg/L  | 5 mg/L  |

Tableau 1.17 – Solution avec éléments en forte concentration relative partiellement quantifiée [48].

Cependant, pour des rapports de concentrations relatives en thorium et uranium plus élevés (tableau : 1.18), l'élément thorium en concentration mineure n'est quantifié que pour un rapport de concentrations inférieur à 100, à savoir : un échantillon de thorium à 250 mg/L et d'uranium à 25 g/L.

$$C_{Th} = \frac{C_U}{100} \quad (1.48)$$

Au-delà de ce rapport, seul l'élément majeur uranium est quantifié. Malheureusement, T. Hofmann n'explique pas pourquoi l'élément mineur thorium n'est pas quantifié en teneur plus faible jusqu'à 50 mg/L.

N. Pilz, donne un élément de réponse dans une étude similaire, et montre que pour un mélange d'uranium et de plutonium en fortes concentrations relatives, la limite de détection de l'uranium, de l'ordre de 40 mg/L, augmente lorsque la concentration en plutonium est supérieure à 100 mg/L [38].

**La quantification en solution multiélémentaire avec des éléments en fortes concentrations relatives peut alors devenir délicate.**

| Uranium | Thorium  | Rapport des concentrations |
|---------|----------|----------------------------|
| 2,5 g/L | 2,5 g/L  | 1                          |
| 10 g/L  | 500 mg/L | 20                         |
| 25 g/L  | 250 mg/L | 100                        |
| 50 g/L  | 50 mg/L  | 1000                       |
| 100 g/L | 5 mg/L   | 20000                      |

Tableau 1.18 – Solution avec un élément en forte concentration relative partiellement quantifiée [48].

## IV Conclusion

Ce premier chapitre montre que l'analyse élémentaire par fluorescence X est particulièrement adaptée à l'analyse en ligne de divers échantillons - solides ou liquides - dans un large domaine de concentrations. Le générateur X à cathode chaude de faible puissance est bien la source X la plus adaptée de par sa modularité en tension et en intensité, sa compacité, et son refroidissement par conduction thermique. Les détecteurs les plus récents : SDD, sont compacts, résolutifs et refroidis de manière autonome par des éléments électriques Peltier. La configuration du spectromètre par dispersion en énergie (EDXRF) est alors compacte. Les éléments lourds d'intérêt sont affectés par des effets de matrice, principalement par des effets d'atténuation et dans une moindre mesure par des effets de renforcement. L'utilisation du pic Compton tentera de corriger les effets d'atténuation et d'auto-atténuation pour les concentrations les plus élevées. La modélisation numérique devrait confirmer que la correction par le pic Compton est la méthode de correction la plus adaptée pour quantifier les éléments entre 20 mg/L et 20 g/L. L'apport des corrections mathématiques pour corriger les effets de matrice interélément sera ensuite évalué par simulation numérique. L'utilisation d'un filtre ou d'une cible secondaire permet de diminuer sensiblement le bruit de fond. Néanmoins, le spectromètre fera l'objet d'une optimisation par modélisation pour déterminer la configuration et la position des filtres et/ou des cibles secondaires. Différents systèmes seront alors proposés. L'analyse en ligne doit être prise en considération dès à présent de façon à concevoir le système. Le volume de l'échantillon doit être relativement faible pour ne pas être affecté par les effets mémoire. Enfin, nous avons montré que l'analyse des radioéléments par fluorescence X raies L pouvait entraîner dans certaines conditions l'émission de raies X naturelles par conversion interne. Ces phénomènes prédominent parfois sur la fluorescence X des éléments ; la quantification des éléments devient alors impossible. Des corrections supplémentaires devront donc être mises en place.

# Chapitre 2

## Requalification du spectromètre prototype de fluorescence X-L

Le spectromètre acquis en 2009 durant l'étude préliminaire par Sébastien Colas [2] est présenté dans ce chapitre. Ce spectromètre modulable est un prototype : les composants compacts, autonomes, et de faible puissance proviennent de divers fournisseurs et ont été assemblés au laboratoire. Les composants sont décrits et le spectromètre fait ensuite l'objet d'une requalification pour s'assurer de son bon fonctionnement, caractériser les évolutions de ses performances après une période de consignation et déterminer les paramètres à améliorer.

### Sommaire

---

|      |  |    |
|------|--|----|
| I    | Description du spectromètre prototype d'analyse expérimental de l'étude préliminaire . . . . . | 51 |
| II   | Requalification du spectromètre d'analyse . . . . .  | 55 |
| II.1 | Configuration du spectromètre de fluorescence X . . . . .                                      | 56 |
| II.2 | Contrôle du caisson de protection et changement du générateur X . . . . .                      | 56 |
| II.3 | Étalonnage en énergie du détecteur . . . . .   | 56 |
| II.4 | Largeur à mi-hauteur . . . . .   | 57 |
| II.5 | Limites de détection et de quantification . . . . .  | 58 |
| II.6 | Reproductibilité de la mesure . . . . .  | 59 |
| II.7 | Présence d'effets de matrice . . . . .   | 60 |
| II.8 | Angle d'ouverture du faisceau du générateur X . . . . .  | 60 |
| II.9 | Origine et minimisation des pics parasites . . . . .   | 62 |
| III  | Conclusion . . . . .   | 65 |

---



## I Description du spectromètre prototype d'analyse expérimental de l'étude préliminaire

Le système d'analyse par fluorescence X-L, acquis dans l'étude préliminaire, est composé (figure : 2.1) :

- d'un générateur X de marque Moxtek - modèle : Magnum 50 kV (tableau : 2.1),
- d'un détecteur SDD à rayons X par dispersion en énergie de marque Ketek - modèle H7 Class standard (tableau : 2.2),
- d'un filtre en aluminium ou en cuivre pour diminuer respectivement soit le bruit de fond (ou bremsstrahlung) aux faibles énergies (<10 keV) soit le bruit de fond aux moyennes énergies (10-15 keV),
- d'un collimateur en étain pour focaliser le faisceau incident,
- d'un cône en acier inoxydable (X2CrNiMo 17-12-2) pour maintenir les positions du collimateur et du filtre,
- d'un porte échantillon en plastique capable de recevoir des échantillons de 1,5 mL en polypropylène (PP).

L'ensemble du spectromètre a été acquis pour un coût global d'environ 60000 euros. Ces composants ont été sélectionnés avec comme objectif d'obtenir un système compact et facile à installer sur un procédé nucléaire, et refroidi sans utiliser d'eau ou d'azote liquide.

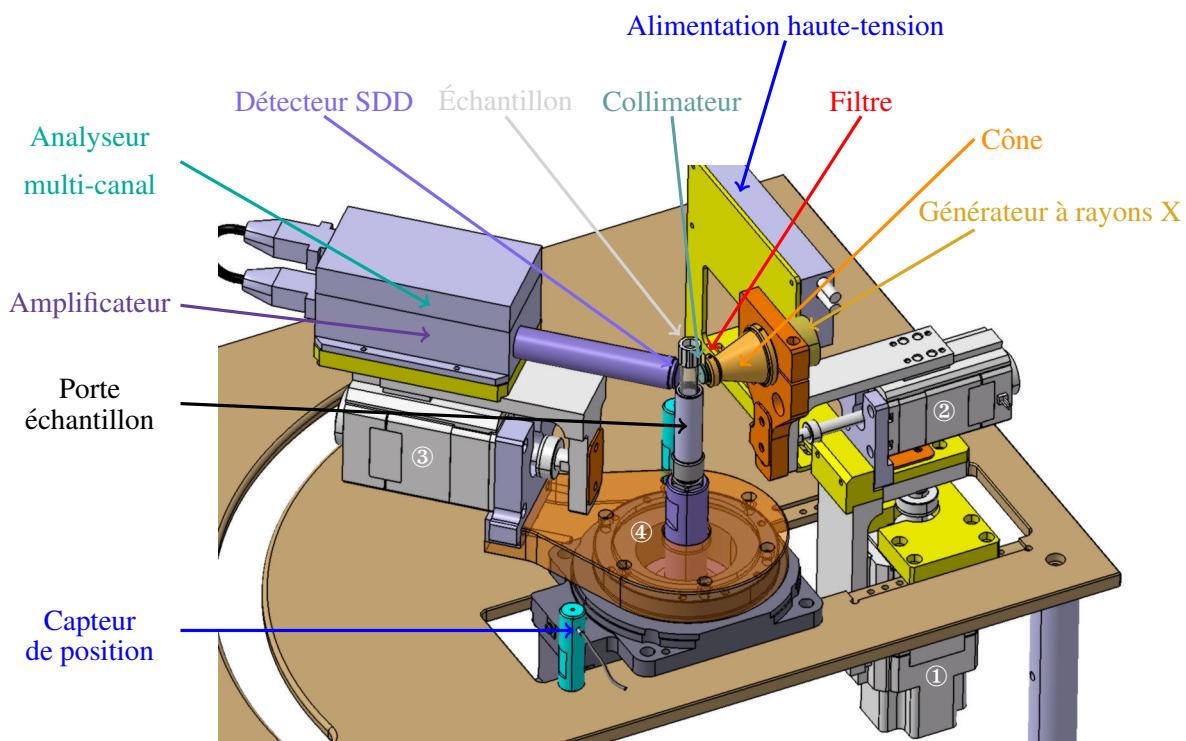


FIGURE 2.1 – Configuration du spectromètre de fluorescence X-L de l'étude préliminaire [2].

À chaque mise sous-tension du spectromètre, le générateur X et le détecteur à rayons X sont préalablement positionnés avec des capteurs de position. Les positions du générateur X et du détecteur sont ensuite contrôlées par 4 micro-moteurs pilotés par une interface graphique contrôle-machine appelée *MesureXRF.exe*. Cette interface graphique - conçue avec le logiciel LabVIEW - permet de régler (figure : 2.1) :

- ① la hauteur du générateur X entre -20 et 20 mm, pour placer l'axe du générateur X dans l'axe horizontal du détecteur SDD,
- ② la distance entre le générateur X et l'échantillon entre 1 et 30 mm,

③ la distance entre le détecteur SDD et l'échantillon entre 1 et 30 mm,

④ et l'angle du détecteur entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ <sup>a</sup>. La figure 2.1 montre un détecteur positionné à  $45^\circ$ .

Les filtres à notre disposition ont une épaisseur entre 0,3 mm et 1,0 mm pour les filtres en aluminium et une épaisseur entre 0,1 à 0,7 mm pour les filtres en cuivre. Les différents collimateurs, à notre disposition, ont un diamètre compris entre 0,1 mm et 3 mm (figure : 2.2).

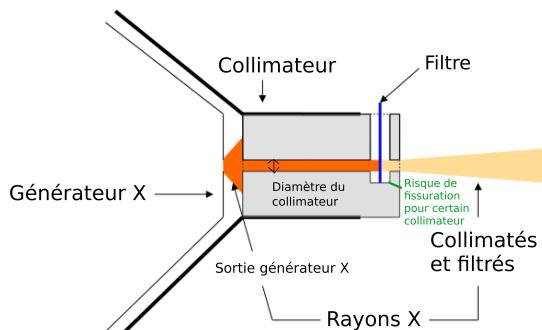


FIGURE 2.2 – Schéma du collimateur et du filtre en sortie du générateur X [2].

| Caractéristiques                     | Générateur X |
|--------------------------------------|--------------|
| Composition de la cathode (filament) | Tungstène    |
| Anticathode                          | Argent       |
| Épaisseur de l'anticathode           | 0,002 mm     |
| Épaisseur de la fenêtre en Beryllium | 0,250 mm     |
| Tension maximale                     | 50 kV        |
| Intensité maximale                   | 0,2 mA       |
| Puissance maximale                   | 10 W         |
| Taille tache focale                  | 400 $\mu$ m  |
| Refroidissement                      | conduction   |
| Masse                                | 500 g        |

Tableau 2.1 – Caractéristiques du générateur à rayons X Magnum 50 kV de la marque Moxtek.

| Caractéristiques           | Détecteur à rayons X |
|----------------------------|----------------------|
| Surface                    | 7 mm <sup>2</sup>    |
| Épaisseur de la fenêtre Be | 8 $\mu$ m            |
| Résolution à 5,9 keV       | $\leq$ 139 eV        |
| Domaine énergétique        | 0 à 20 keV           |
| Nombre de canaux           | 4096                 |
| Mode de refroidissement    | Effet Peltier        |
| Rapport signal sur bruit   | 7000                 |
| Rapport signal sur traine  | 1000                 |

Tableau 2.2 – Caractéristiques du détecteur à rayons X Vitus H7 standard de la marque Ketek.

Les rayons X sont produits par un générateur X à cathode chaude de faible puissance (maximum 10 W). Ce générateur X compact et léger (500 g) est composé : d'une alimentation haute tension mesurant environ 15 cm et d'un tube à rayons X mesurant environ 6 cm (figure : 2.3). Les électrons générés par l'alimentation haute tension sont conduits par un câble jusqu'à la tête du générateur X. Les paramètres du générateur X (tension et intensité) sont contrôlés par un boîtier de contrôle (BC) (figure : 2.4).

a. La position  $0^\circ$  correspond à un système générateur X-échantillon-détecteur aligné.



FIGURE 2.3 – Générateur X Moxtek Magnum 50 kV avec une anticathode en argent.

L'anticathode du générateur X, en argent, produit des photons X assez énergétiques (raie Ag-K<sub>α</sub> à 22,16 keV) pour éjecter des électrons des sous-couches électroniques L des éléments d'intérêt (tableau : 2.3). La faible puissance du générateur X, d'une tension maximale 50 kV et d'une intensité maximale 200 μA, lui permet d'être refroidi par simple conduction. Ce mode de refroidissement autonome est particulièrement intéressant puisqu'il ne requiert ni azote ni eau. La nucléarisation, c'est-à-dire l'installation du générateur X sur les procédés de recyclage adaptés aux règles de manipulation du plutonium, sera alors plus simple.



FIGURE 2.4 – Boîtier de contrôle : MOXTEK FTC-200 Controller.

|           | L <sub>1</sub> edge [keV] | L <sub>2</sub> edge [keV] | L <sub>3</sub> edge [keV] |
|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Thallium  | 15,35                     | 14,70                     | 12,66                     |
| Bismuth   | 16,39                     | 15,71                     | 13,42                     |
| Uranium   | 21,76                     | 20,95                     | 17,17                     |
| Neptunium | 22,43                     | 21,60                     | 17,61                     |
| Plutonium | 23,11                     | 22,26                     | 18,06                     |
| Américium | 23,81                     | 22,95                     | 18,51                     |

Tableau 2.3 – Énergie de liaison des sous-couches électroniques L des éléments étudiés [1].

L'un des objectifs de la thèse est de déterminer si la puissance du générateur X est suffisante pour quantifier précisément (< à 10%) les transuraniens entre 20 mg/L et une vingtaine de g/L.

**Ce générateur X est, à notre connaissance, le plus puissant du marché refroidi par conduction.**

Les rayons X sont détectés avec un capteur SDD ≪ *silicon drift detector* ≫ de 7 mm<sup>2</sup> (figure : 2.6). La fenêtre en beryllium d'une épaisseur de 8 μm est très fine de façon à absorber un nombre minimal de photons X et assurer l'étanchéité du détecteur. Le détecteur, refroidi de manière autonome par des éléments thermoélectriques Peltier, est, lui aussi, très compact puisqu'il mesure environ une vingtaine de cm. Le pré-amplificateur et l'amplificateur analogique sont également intégrés dans le détecteur (figure : 2.7). L'analyseur multicanal, petit aussi, se fixe

juste au dessus du détecteur. L'ensemble est relié directement au PC d'acquisition par un câble informatique. Cette chaîne d'acquisition électronique transforme le signal du détecteur SDD et classe les photons X dans 4096 canaux jusqu'à environ 20 keV. Ce domaine énergétique ne peut pas être ni étendu ni réduit par l'opérateur au cours de la thèse car le paramètre *gain* n'est malheureusement pas contrôlable avec ce système d'acquisition. Les paramètres de la chaîne d'acquisition électronique ont été prérégulés en usine et ne peuvent pas être modifiés sans une intervention du fabricant KeteK. Le spectre de fluorescence X est acquis avec un logiciel MCDWIN.

La résolution annoncée par le fabricant pour le pic du manganèse ( $Mn-K_{\alpha}$ ) à 5,89 keV inférieure à 139 eV, serait a priori suffisante pour distinguer les quatre pics  $L_{\alpha 1}$  des transuraniens uranium, neptunium, plutonium et americium puisque la différence énergétique entre chaque raie  $L_{\alpha 1}$  est environ de 330 eV (tableau : 1.7 page 20). Toutefois, pour un échantillon avec plusieurs éléments en fortes concentrations relatives, il se pourrait, par exemple, qu'un pic moins énergétique d'un élément mineur soit difficilement visible dans la traine de gauche du pic de l'élément majeur étant donné le faible rapport signal sur traine ( $S/T$ ) du détecteur, de l'ordre de 1000 (figure : 2.5). La quantification de cet élément mineur devrait donc être difficile à réaliser au-delà d'un rapport de concentration :

$$C_{mineur} \approx \frac{C_{majeur}}{100 \text{ à } 10000} \quad (2.1)$$

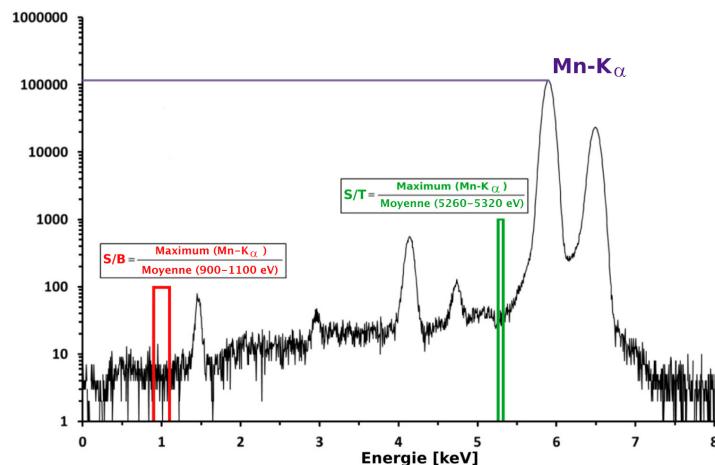


FIGURE 2.5 – Spectre XRF d'un échantillon de manganèse utilisé par le fabricant KeteK pour déterminer le rapport signal sur bruit (S/B) et le rapport signal sur traine (S/T) du détecteur.



FIGURE 2.6 – Détecteur à rayons X de  $7 \text{ mm}^2$  de type SDD sans fenêtre en beryllium.

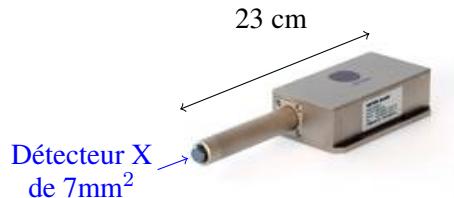


FIGURE 2.7 – Détecteur très compact : pré-amplificateur et amplificateur intégrés.

Tous les instruments du spectromètre sont dans un caisson de protection plombé de  $50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm} \times 65 \text{ cm}$  pour protéger l'opérateur des rayons X (figure : 2.8). La paroi du caisson de protection est composée, de l'extérieur vers l'intérieur, d'une couche d'aluminium de 8 mm, d'une feuille de plomb de 1,5 mm et enfin d'une couche d'acier inoxydable de 2 mm. Le plomb<sup>b</sup>, très toxique, est pris en sandwich pour ne pas être en contact avec l'environnement extérieur.

b. Le plomb est un produit CMR : cancérigène, mutagène et reprotoxique.

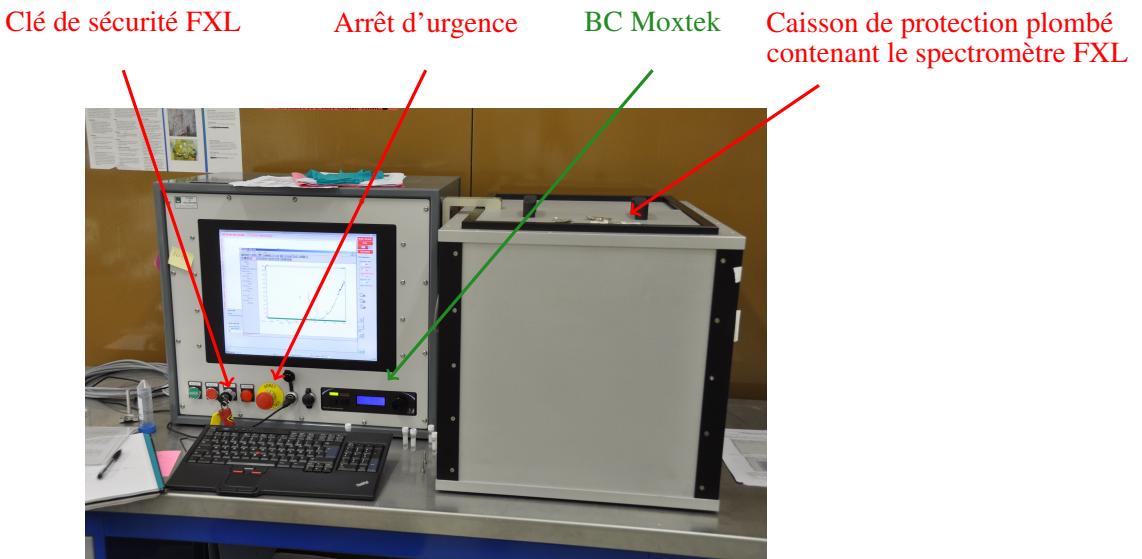


FIGURE 2.8 – Spectromètre dans une enceinte plombée.

Le spectromètre FXL mis en place durant l'étude préliminaire par Sébastien Colas [2] doit être requalifié car le système a été consigné et n'a pas fonctionné pendant 2 ans.

La requalification a été réalisée durant le stage de Ségolène Liénard - 2<sup>ième</sup> année d'école d'ingénieur - stage intitulé "Développement d'un spectromètre de fluorescence X raies L et optimisation des paramètres de fonctionnement - Application à l'analyse de solutions contenant les éléments : Pt, Au, Tl, Bi" [78].

## II Requalification du spectromètre d'analyse

Le travail préliminaire entrepris par Sébastien Colas [2] a permis :

- de mettre en place un système d'analyse par fluorescence X raies L (figure : 2.8),
- d'optimiser la configuration du système (positions des instruments, filtres...) pour augmenter :
  - o le rapport signal sur bruit,
  - o l'intensité,
- de réaliser les premières analyses qualitatives de solutions de mercure, thallium, plomb, bismuth et de solutions de thorium et d'uranium.

La requalification du spectromètre d'analyse est très importante pour :

1. vérifier que l'instrument est toujours opérationnel et adapté à notre besoin (voir encadré ci-dessous),
2. déceler une évolution, une anomalie ou un manque de robustesse de l'instrument.

La manipulation de solution contenant des éléments dits CMR<sup>c</sup> tels que le mercure (Hg) ou le plomb (Pb) dans l'acide nitrique étant interdite aux stagiaires et salariés en contrat à durée déterminée (thèse), le spectre de fluorescence X d'une solution de Hg, Tl, Pb, Bi à 0,5 g/L dans HNO<sub>3</sub> à 2% ne peut être retrouvé à l'identique et comparé à l'étude préliminaire (figure : 44 de [2]). Pour procéder à la requalification, nous avons décidé :

1. d'étailler en énergie le détecteur,
2. de déterminer la limite de détection et de quantification des éléments thallium (Tl) et bismuth (Bi),
3. de déterminer l'angle d'ouverture du faisceau du générateur X,
4. de minimiser les pics parasites.

c. CMR signifie cancérogène, mutagène et reprotoxique

## II.1 Configuration du spectromètre de fluorescence X

La configuration du spectromètre de fluorescence X-L prise lors de la requalification est identique à la configuration optimisée de l'étude préliminaire (tableau : 2.4) à l'exception du filtre en aluminium d'épaisseur 1 mm, substitué par un filtre en aluminium d'épaisseur 0,7 mm pour ne pas davantage fissurer le collimateur en étain de 700  $\mu\text{m}$  de diamètre (figure : 2.2 page 52). L'étain étant un matériau malléable et ductile à température ambiante, l'ouverture pour placer le filtre s'est réduite probablement sous l'effet de la chaleur des photons X. La configuration du spectromètre se trouve en figure 2.1.

| Tension | Intensité        | Temps d'acquisition | $\varnothing_{\text{Collimateur}}$ | Filtre          |
|---------|------------------|---------------------|------------------------------------|-----------------|
| 50 kV   | 50 $\mu\text{A}$ | 300 secondes        | 700 $\mu\text{m}$                  | Aluminium 0,7mm |

| Distance du générateur X | Hauteur du générateur X | Position du détecteur | Angle du détecteur |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| 1 mm                     | 0 mm                    | 1 mm                  | 45 °               |

Tableau 2.4 – Configuration optimisée du spectromètre de fluorescence X-L durant l'étude préliminaire [2].

Le générateur X est réglé à la tension maximale de 50 kV et à une intensité de 50  $\mu\text{A}$ . Le générateur X et le détecteur sont positionnés à 1 mm de la surface de l'échantillon. L'angle du détecteur est de 45°.

## II.2 Contrôle du caisson de protection et changement du générateur X

Avant de procéder à la moindre acquisition, le spectromètre doit faire l'objet d'un contrôle de la part du *Service de Protection contre les Rayonnements* du Centre de Valduc pour mesurer le débit de dose dans le caisson de protection et pour s'assurer qu'aucun rayonnement X n'est présent au-delà du caisson de protection.

Ce contrôle doit s'effectuer avec le générateur X à puissance maximale, c'est-à-dire à 50 kV et 200  $\mu\text{A}$ . Malheureusement, lors de ces essais, l'augmentation brutale de la tension et de l'intensité a provoqué une panne du générateur X. **Le générateur X a dû être changé à cette occasion et le mode de montée en tension et en intensité du générateur X a été adapté de façon à le rendre progressif, surtout dans le cas d'un générateur ancien et ayant déjà fonctionné de nombreuses heures.**

Ces mesures ont tout d'abord démontré qu'aucun rayonnement X n'est décelé en dehors du caisson de protection. L'opérateur est donc protégé des rayonnements X ionisants.

## II.3 Étalonnage en énergie du détecteur

L'étalonnage en énergie du détecteur est effectué à partir de solutions nitriques monoélémentaires de cuivre (Cu), strontium (Sr), zirconium (Zr), thallium (Tl) et bismuth (Bi). Des solutions monoélémentaires ont été préférées à une solution multiélémentaire pour garantir la distinction des pics de chaque élément (figure : 2.9). Des matériaux solides très purs ( $> 99,9 \%$ ) de forme géométrique différentes, non détectables dans une matrice d'acide nitrique comme l'aluminium ( $K_\alpha = 1,49 \text{ keV}$ ) ou non disponibles en solution comme l'étain ( $L_\alpha = 3,44 \text{ keV}$ ) ou le ruthénium ( $K_\alpha = 19,28 \text{ keV}$ ), ont également été utilisés pour étendre l'étalonnage en énergie du détecteur, des faibles énergies aux plus fortes énergies. Chaque pic est modélisé automatiquement par un profil gaussien au moyen du logiciel MCDWIN du spectromètre. Le centre de chaque pic est exprimé en fonction de l'énergie du pic (figure : 2.10).

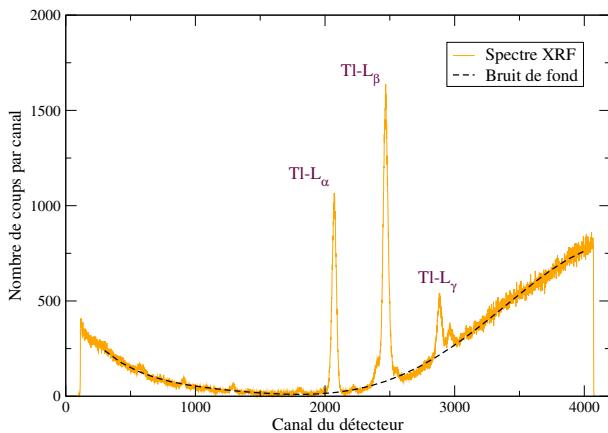


FIGURE 2.9 – Spectre de Fluorescence X, acquis par un détecteur dispersif en énergie, pour une solution de thallium à 1 g/L dans la configuration ci-dessus.

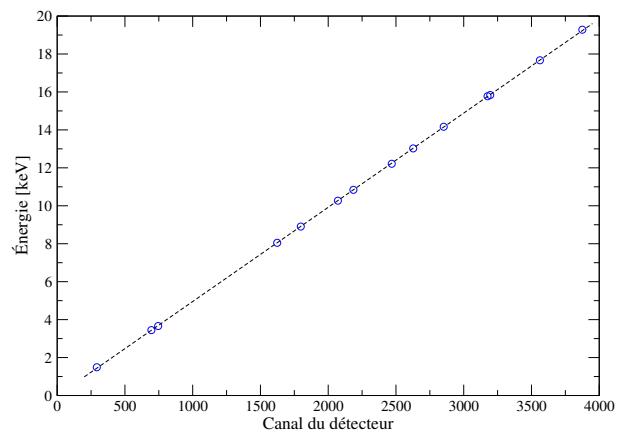


FIGURE 2.10 – Étalonnage en énergie du détecteur.

L'étalonnage en énergie du détecteur est linéaire sur l'ensemble du domaine énergétique. L'équation de la droite obtenue est identique à celle de l'étude préliminaire au niveau du coefficient directeur et diffère de 15 eV à l'ordonnée à l'origine (équations : 2.2 et 2.3). Cette différence négligeable est très inférieure à la largeur à mi-hauteur de 197 eV du pic L<sub>α</sub> du thallium.

$$E_{Lienard-Py}[\text{keV}] = 4,97 \cdot 10^{-3} \times \text{Canal} - 1,16 \cdot 10^{-2} \quad (2.2)$$

$$E_{Colas}[\text{keV}] = 4,97 \cdot 10^{-3} \times \text{Canal} + 4,96 \cdot 10^{-3} \quad (2.3)$$

À partir de cette équation d'étalonnage et des bases de données fournissant les énergies des pics de fluorescence des éléments, il est possible de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon liquide : i.e. fer, cuivre, platine, or, thallium, bismuth, uranium, plutonium.

#### II.4 Largeur à mi-hauteur

La largeur à mi-hauteur (FWHM) est déterminée pour quelques éléments non CMR avec le logiciel MCDWIN du spectromètre (tableau : 2.5). Ce logiciel basique modélise uniquement les pics par des profils gaussiens. La largeur à mi-hauteur mesurée est de 168 eV pour le cuivre et de l'ordre de 200 eV pour les éléments lourds étudiés (thallium et bismuth).

| Pic               | Énergie [keV] | FWHM-MCDWIN [eV] | FWHM-Colas [eV] |
|-------------------|---------------|------------------|-----------------|
| Cu-K <sub>α</sub> | 8,048         | 168              | 184             |
| Tl-L <sub>α</sub> | 10,27         | 197              | 204             |
| Bi-L <sub>α</sub> | 10,84         | 204              | 209             |
| Sr-K <sub>α</sub> | 14,16         | 223              | 234             |
| Zr-K <sub>α</sub> | 15,78         | 236              | 249             |
| $R^2 = 0,9852$    |               |                  |                 |

Tableau 2.5 – Largeur à mi-hauteur pour quelques pics.

La largeur à mi-hauteur mesurée augmente en fonction de l'énergie et est légèrement inférieure à la FWHM de l'étude préliminaire (figure : 2.11) [2]. Ces valeurs mesurées semblent être plus justes car la FWHM à 5,9 keV estimée, avec l'équation de régression, à 148 eV est proche de la résolution garantie de 139 eV annoncée par le fabricant du détecteur (Mn-K<sub>α</sub> à 5,9 keV).

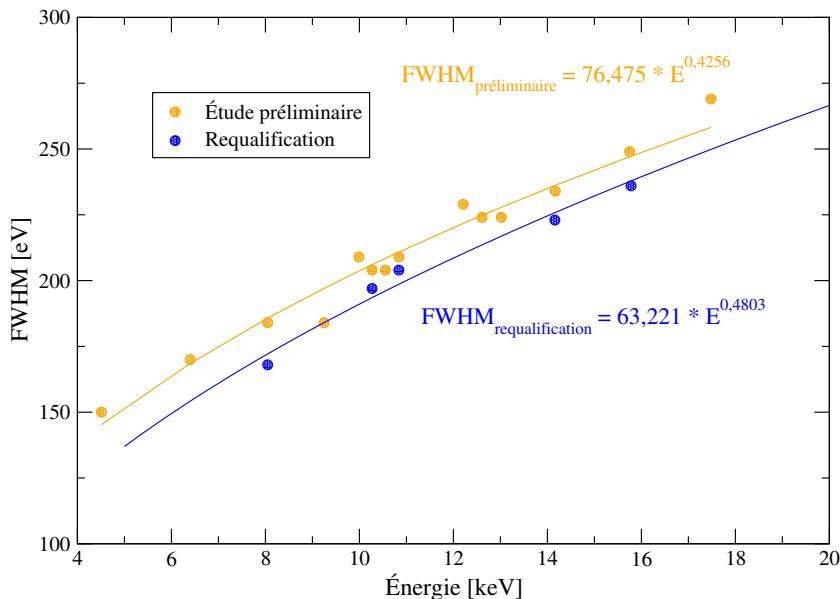


FIGURE 2.11 – Largeur à mi-hauteur d'un pic de fluorescence en fonction de l'énergie.

La largeur à mi-hauteur de l'étude préliminaire légèrement supérieure pourrait être due à une température anormalement élevée du détecteur [28, 31]. L'énergie de création de paire électron-trou et le facteur de Fano dépendent en effet de la température du silicium.

## II.5 Limites de détection et de quantification

La limite de détection des éléments cuivre, thallium et bismuth est déterminée selon l'équation 1.15 (page 21) à partir :

- d'une série de trois acquisitions d'une durée de 300 secondes pour une solution monoélémentaire à 50 mg/L de cuivre, de thallium ou de bismuth,
- d'une série de dix acquisitions d'une durée de 300 secondes pour une solution d'acide nitrique à 2% dite *blanc*.

La limite de détection, légèrement inférieure à l'étude préliminaire, est de l'ordre de 7 mg/L pour le thallium, de 6 mg/L pour le bismuth et de 26 mg/L pour le cuivre (tableau : 2.6).

| élément<br>Ld [mg/L] | critère de confiance | $^{63}_{29}\text{Cu}$ | $^{200}_{80}\text{Hg}$ | $^{204}_{81}\text{Tl}$ | $^{209}_{83}\text{Bi}$ |
|----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Requalification      | $3\sigma$            | 26                    |                        | 7                      | 6                      |
| Étude préliminaire   | $6\sigma$            |                       | 41                     |                        | 25                     |

Tableau 2.6 – Limites de détection dans la configuration optimisée de l'étude préliminaire [2].

Cette différence s'explique pour deux raisons :

1. la concentration, trop élevée dans l'étude préliminaire (1 g/L), révèle que l'intensité est affectée par des effets de matrice [78],
2. le critère de confiance avait été choisi de manière pénalisante dans l'étude préliminaire ( $6\sigma$ ).

L'analyse d'une solution de cuivre à 50 mg/L révèle correctement la présence du pic  $K_{\alpha}$  du cuivre (figure : 2.12). Cela montre qu'il n'est pas nécessaire de retenir le critère de confiance de  $6\sigma$ . Si le critère de confiance retenu était  $6\sigma$ , la limite de détection du cuivre aurait été de  $26 \times 2 = 52$  mg/L, *i.e.* au dessus de la concentration de la présente solution. Le critère de confiance le plus adapté pour notre étude semble être  $3\sigma$ .

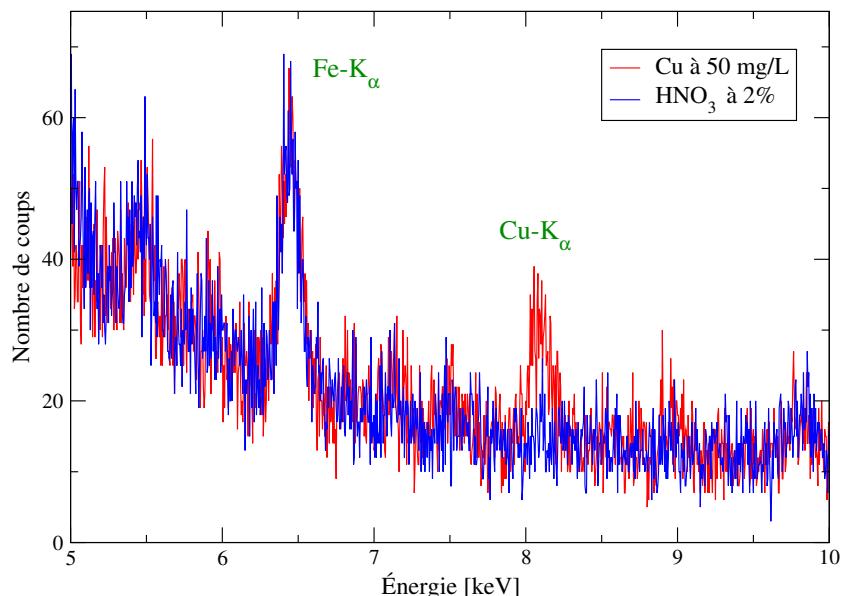


FIGURE 2.12 – Spectres X acquis durant 300 secondes d'une solution de cuivre à 50 mg/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 2% et d'une solution  $\text{HNO}_3$  à 2%.

**Ces valeurs respectent le domaine de concentration d'analyse souhaité : minimum de 20 mg/L pour les éléments ayant un numéro atomique élevé.**

## II.6 Reproductibilité de la mesure

La reproductibilité de la mesure d'intensité du pic  $\text{Tl-L}_{\alpha}$  de cette configuration est déterminée à présent avec un échantillon de 1,5 mL en polypropylène contenant une solution de thallium à 10 g/L dans une matrice d'acide nitrique à 2% (figure : 2.1 et tableau :2.4). Cette reproductibilité est déterminée avec 3 acquisitions espacées de plusieurs jours. Entre chaque acquisition, l'échantillon est enlevé du porte échantillon et la position des instruments est réinitialisée.

| Nombre de photons X de $\text{Tl-L}_{\alpha}$ mesuré par seconde |       |
|--|-------|
| 1 <sup>ère</sup> acquisition                                     | 742,5 |
| 2 <sup>ème</sup> acquisition                                     | 779,9 |
| 3 <sup>ème</sup> acquisition                                     | 653,8 |
| Écart-type   | 64,7  |
| Moyenne  | 725,4 |
| CV Reproductibilité [%]  | 8,92  |

Tableau 2.7 – Reproductibilité de la mesure du pic  $\text{Tl-L}_{\alpha}$ .

L'intensité du pic  $L_\alpha$  du thallium, exprimée en nombre de photons par seconde, évolue fortement signifiant une mauvaise reproductibilité des mesures. Pour déterminer cette reproductibilité, le coefficient de variation de reproductibilité est calculé. Celui-ci est égal à :

$$CV_{\text{Reproductibilité}} = \frac{\text{Écart-type des 3 mesures}}{\text{Moyenne des 3 mesures}} \quad (2.4)$$

Le coefficient de variation de reproductibilité ( $CV_{\text{Reproductibilité}}$ ) est de l'ordre de 9% pour le pic  $Tl-L_\alpha$ . Étant donné ce fort coefficient de variation, la question de la stabilité du générateur X et de l'influence de la position des instruments peut être soulevée.

## II.7 Présence d'effets de matrice

Des solutions monoélémentaires de thallium à diverses concentrations ont ensuite été analysées avec cette configuration. Les spectres de fluorescence X montrent la présence des pics  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$  et  $L_\gamma$  du thallium et d'un bremsstrahlung sur l'ensemble du spectre (figure : 2.13). Ce bremsstrahlung proviendrait de la diffusion du rayonnement incident filtré. L'intensité du pic  $Tl-L_\alpha$  n'évolue pas de manière linéaire en fonction de la concentration en thallium (figure : 2.14). Ceci est dû aux effets d'auto-atténuation, qui sont particulièrement marqués pour les concentrations les plus élevées. Ces effets d'auto-atténuation font partie des effets de matrice qui devront être corrigés pour quantifier les éléments d'intérêt.

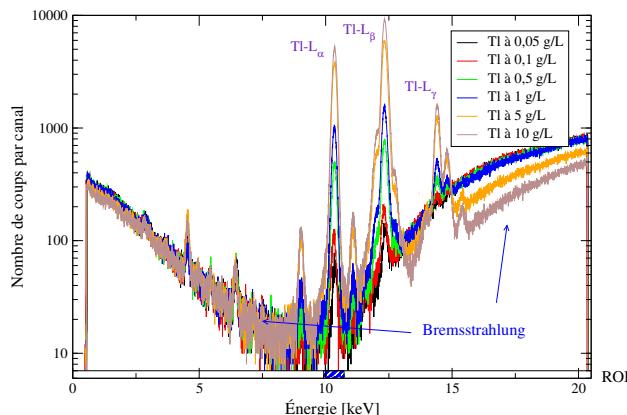


FIGURE 2.13 – Spectres de fluorescence X en fonction de la concentration en thallium.

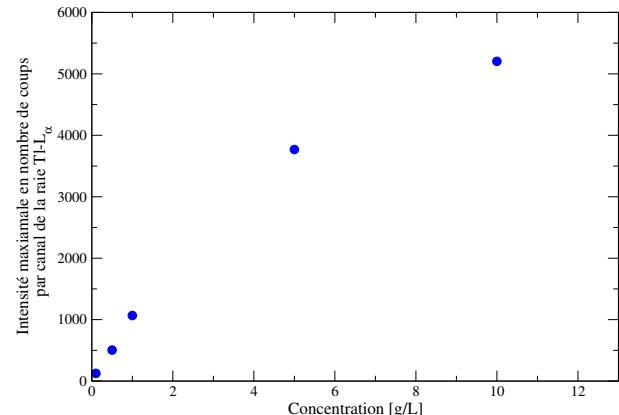


FIGURE 2.14 – Présence d'effets de matrice d'auto-atténuation.

## II.8 Angle d'ouverture du faisceau du générateur X

L'angle d'ouverture du faisceau de photons X du générateur appelé  $\theta$ , a été déterminée par variation angulaire du détecteur (figure : 2.15). Aucun échantillon n'est présent au cours de cette manipulation. Le générateur X et le détecteur sont positionnés, respectivement à 19 mm et à 35 mm du centre *fictif* de l'échantillon. Le cône et le collimateur sont enlevés du générateur X.

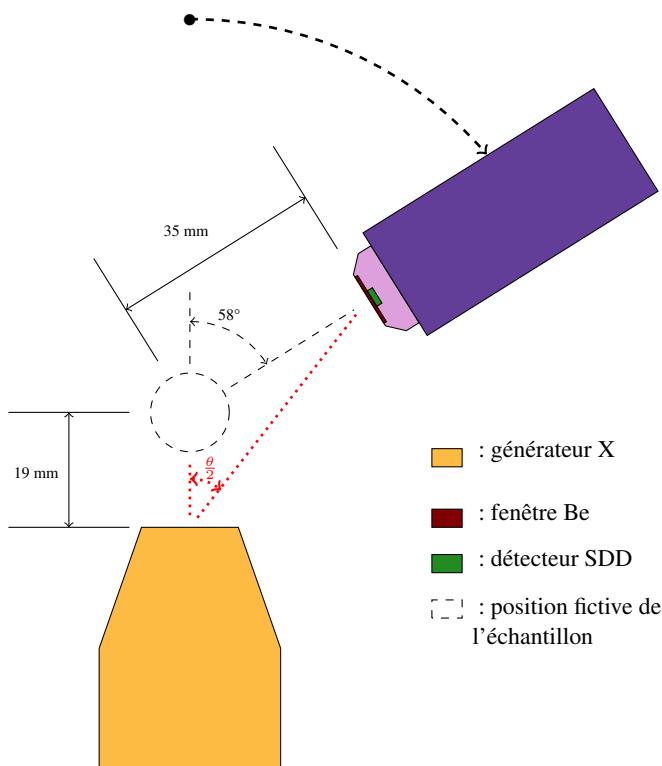


FIGURE 2.15 – Géométrie pour mesurer l'angle d'émission du générateur X.

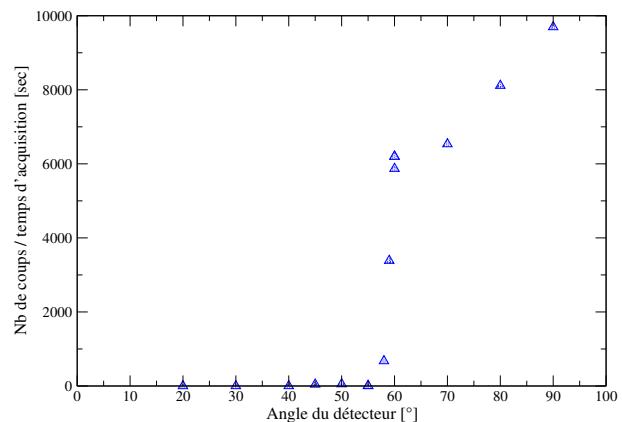


FIGURE 2.16 – Nombre de coups par seconde du spectre XRF en fonction de la position angulaire du détecteur.

Le nombre de coups enregistré par le détecteur est presque nul lorsque le détecteur et le générateur X sont alignés (figure : 2.16). Dans cette position, le système de filtrage et de rejet d'empilement du système d'acquisition sature complètement. Le nombre de coups augmente soudainement lorsque la position angulaire du détecteur devient supérieur à 58°. L'angle d'ouverture du faisceau du générateur X correspond à cette position angulaire du détecteur car le faisceau de photons X incidents n'illumine plus directement le détecteur. Au-delà de cet angle, le nombre de coups passe par un stade stationnaire avant de nouveau augmenter. Un simple calcul permet d'estimer cet angle : l'angle d'ouverture du faisceau du générateur X est de 76° au lieu de 52° annoncé par le constructeur.

Comme l'angle d'ouverture du faisceau de photons du générateur X est large et nettement plus intense sans collimateur (tableau : 2.8), une configuration sans collimateur en sortie du générateur X sera élaborée, sans saturer le détecteur, pour ne pas atténuer le faisceau incident et ainsi exciter au maximum l'échantillon.

| Dose sans collimateur | Dose avec collimateur |
|-----------------------|-----------------------|
| 14 mSv                | 35 µSv                |

Tableau 2.8 – Dose mesurée par un détecteur DMC X en sortie du générateur X à 50 kV et 200 µA pour 30 secondes d'émission.

## II.9 Origine et minimisation des pics parasites

Les pics parasites doivent être clairement identifiés pour ne pas attribuer par erreur un élément non présent dans l'échantillon. Les pics identifiés aux faibles énergies ( $<10$  keV) diffèrent selon la configuration géométrique (figure : 2.17).

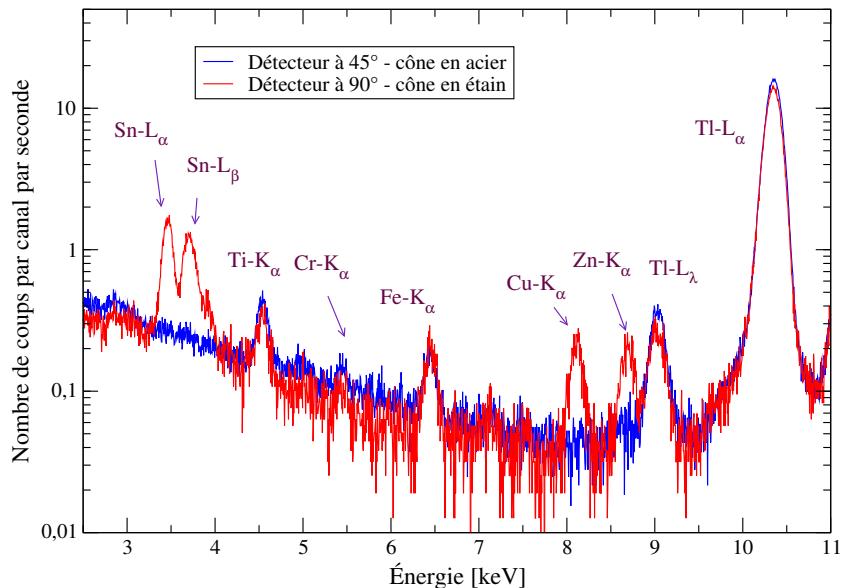


FIGURE 2.17 – Présence des pics parasites de chrome, fer, cuivre, zinc, titane... avec un cône en acier pour une solution de thallium à 10 g/L en fonction de la position du détecteur.

Des pics parasites de titane (Ti), chrome (Cr), fer (Fe) sont visibles sur le spectre XRF lorsqu'une solution de thallium à 10 g/L est analysée avec un détecteur à  $45^\circ$  et avec un cône en acier. Les pics d'étain (Sn), de cuivre (Cu), de zinc (Zn) sont présents en plus de ces pics lorsque :

- le détecteur est positionné à  $90^\circ$ ,
- le cône en acier est temporairement remplacé par un cône en étain.

Seules les pics L du plomb et les pics K du zirconium sont parfois présents au delà de 10 keV. Les interférences entre les pics L ou K de ces éléments et les pics des éléments d'intérêt de cette étude (Tl et Bi) sont alors possibles.

L'origine de ces pics parasites doit être comprise pour minimiser ensuite le plus possible les interférences.

### Origine des pics parasites :

L'origine des pics parasites, particulièrement complexe, pourrait provenir à la fois de la présence de ces éléments dans [78] :

- le détecteur,
- le cône et le collimateur,
- le générateur X,
- le caisson de protection,
- l'échantillon ou le porte échantillon.

Nous avons réalisé différents tests pour écarter les hypothèses les plus improbables [78] :

1. Le premier test détermine l'ampleur du rayonnement de fluorescence parasite en provenance du caisson de protection avec des matériaux en molybdène accolés à la paroi du caisson de protection. Lors de ce test, le détecteur est placé à 30 mm et à  $90^\circ$  pour éviter d'être saturé par le générateur X non collimaté et le

générateur X est positionné à 22 mm de la position fictive de l'échantillon. Les matériaux accolés, qui sont des matériaux de récupération, mesurent entre 5 et 10 cm et sont en molybdène.

Aucun pic parasite supplémentaire n'est constaté lorsqu'un matériau en molybdène est accolé à la paroi du caisson de protection (figure : 2.18). Les pics parasites ne proviennent donc pas du caisson de protection ou bien en très faibles proportions.

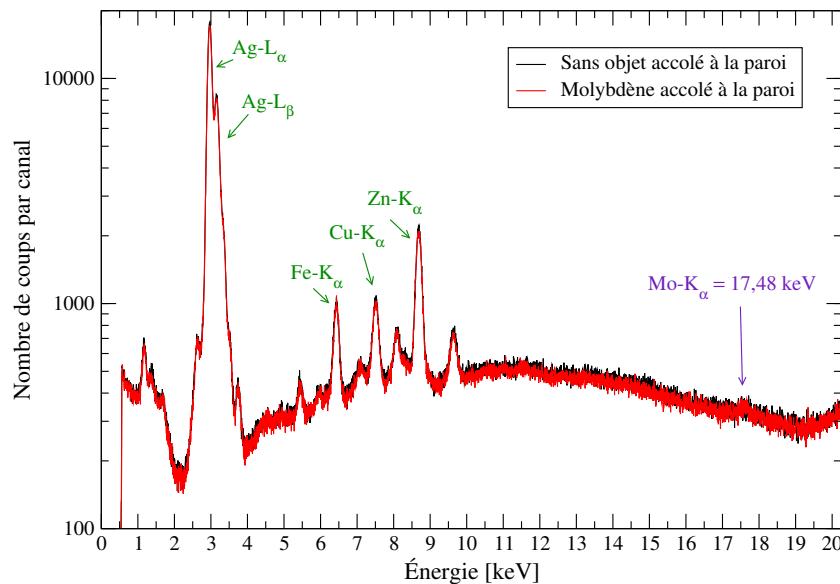


FIGURE 2.18 – Spectre de fluorescence X en fonction du matériau accolé à la paroi du caisson de protection.

2. Le second test détermine l'ampleur du rayonnement de fluorescence parasite en provenance du cône du générateur X. Le cône, utilisé jusqu'à présent, en acier inoxydable X2CrNiMo 17-12-2, composé de fer, chrome, nickel et molybdène est remplacé par un cône en étain à 99,9 %. Une solution de manganèse à 1 g/L est analysée avec une configuration spécifique, c'est-à-dire : un détecteur à 45°, un collimateur de 0,7 mm et sans filtre en aluminium de 0,7 mm.

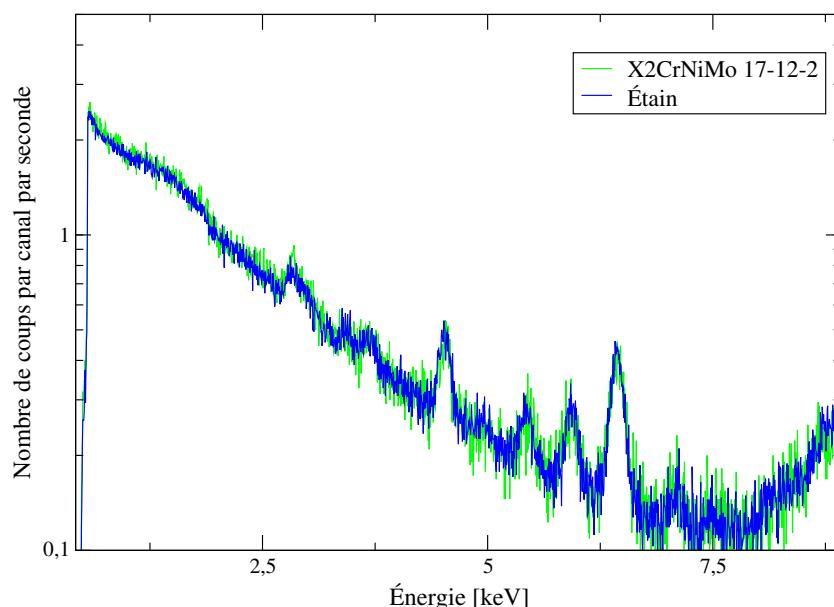


FIGURE 2.19 – Spectre XRF d'une solution de manganèse à 1 g/L obtenu sans filtre et avec un collimateur de 0,7 mm en fonction du cône employé.

L'intensité des pics parasites est identique pour un cône en acier et pour un cône en étain (figure : 2.19). Les pics parasites ne proviennent donc pas du cône dans cette configuration. Un cône en étain sera néanmoins utilisé par précaution pour éviter la présence supplémentaire de pics parasites entre 5 et 20 keV sur les spectres (tableau : 2.9).

| Élément | Énergie des raies [keV] |               |                |               |
|---------|-------------------------|---------------|----------------|---------------|
|         | $L_{\alpha 1}$          | $L_{\beta 1}$ | $K_{\alpha 1}$ | $K_{\beta 1}$ |
| Étain   | 3,44                    | 3,66          | 25,27          | 28,48         |
| Fer     | 0,71                    | 0,72          | 6,40           | 7,06          |
| Cuivre  | 0,93                    | 0,95          | 8,05           | 8,91          |

Tableau 2.9 – Énergie des raies de fluorescence des éléments étain, fer et cuivre.

**Proposition 2 :** Un cône en étain doit être utilisé préférentiellement pour minimiser les pics parasites.

Les pics parasites (Mn, Fe, Cu...), qui ne proviennent dans certaines configurations ni du caisson de protection ni du cône, pourraient donc provenir de diverses parties du spectromètre : du générateur X, du détecteur à rayons X, du flacon ou du porte échantillon.

#### Minimisation des pics parasites :

Comme la suppression totale des pics parasites paraît utopique étant donné le nombre important de causes internes aux composants du système, nous avons décidé de nous contenter de les minimiser en sélectionnant la configuration géométrique optimale du système, en changeant le cône, le diamètre du collimateur, la position des instruments et la nature du filtre.

Les pics parasites sont moins intenses avec les paramètres suivants :

- un angle de positionnement du détecteur compris entre 30° et 70° (figure : 2.20),

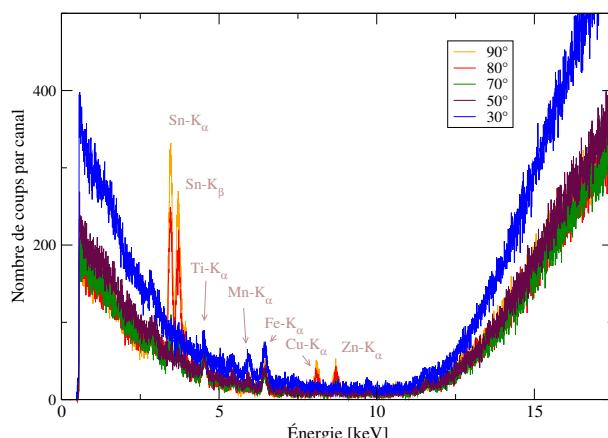


FIGURE 2.20 – Spectres XRF d'une solution de manganèse à 1 g/L dans une matrice  $HNO_3$  à 2% en fonction de la position angulaire du détecteur.

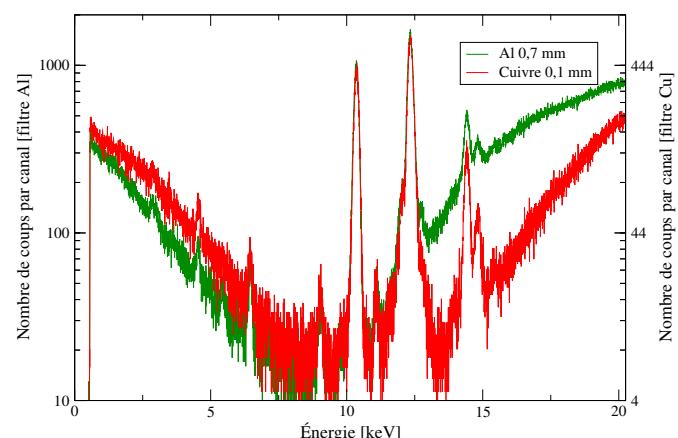


FIGURE 2.21 – Spectres XRF d'une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice  $HNO_3$  à 2% en fonction du filtre en sortie du générateur X.

- un filtre de faible numéro atomique et de forte épaisseur. Le filtre en aluminium de 0,7 mm diminue le bruit de fond aux basses énergies alors qu'un filtre en cuivre de 0,1 mm diminue le bruit de fond aux hautes énergies (figure : 2.21). Le spectre de fluorescence est environ deux fois plus intense avec un filtre en aluminium de 0,7 mm.
- un détecteur à rayons X rapproché de l'échantillon. Le rapport signal sur bruit du pic parasite  $K_{\alpha}$  du fer est plus faible lorsque le détecteur est proche de l'échantillon (tableau : 2.10).

| Position [mm] | Rapport signal sur bruit du pic Fe- $K_{\alpha}$ |
|---------------|--|
| 1             | 4,2  |
| 5             | 4,7  |
| 15            | 6  |

Tableau 2.10 – Rapport signal sur bruit de l'élément fer en fonction de la position du détecteur.

Les paramètres optimaux pour minimiser les pics parasites indiqués dans le tableau 2.11 ont été établis par Ségolène Liénard.

| Diamètre du collimateur | Nature du filtre | Épaisseur du filtre | Cône  | Angle [°]      | Distance tube X-échantillon | Distance échantillon-détecteur |
|-------------------------|------------------|---------------------|-------|----------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 700 $\mu$ m             | Al               | 0,7 mm              | Étain | entre 30 et 70 | 1 mm                        | 1 mm                           |

Tableau 2.11 – Paramètres optimaux pour minimiser les pics parasites.

### III Conclusion

*Au vu des résultats et des optimisations précédents, le spectromètre fonctionne toujours correctement et ses performances n'ont pas évolué de façon notable, même après une période d'arrêt de 2 ans. Il est apte à répondre aux besoins de cette étude puisqu'il permet à la fois de détecter des éléments lourds comme le thallium ou le bismuth mais également des éléments légers à l'état de trace, dits impuretés, comme le cuivre. La limite de détection, estimée inférieure à une dizaine de mg/L pour l'ensemble des éléments lourds non radioactifs de cette étude, est en accord avec l'étude préliminaire de 2009 et compatible avec notre besoin. Ces essais permettent de requalifier le spectromètre en confirmant les résultats obtenus deux ans auparavant, traduisant sa robustesse, sa fiabilité et sa reproductibilité sur le long terme. La présence de pics parasites à des énergies inférieures à 10 keV empêche, dans certaines configurations, la détection d'impuretés légères à l'état de traces dans les solutions. Toutefois, de nombreux paramètres doivent être améliorés, pour permettre d'analyser des teneurs supérieures à 1 g/L en éléments d'intérêt et pour améliorer la reproductibilité et la justesse des résultats. Ces optimisations font l'objet du chapitre suivant où des modélisations numériques seront effectuées pour déterminer les performances de la méthode de quantification et pour concevoir différentes configurations dans le but de quantifier les éléments lourds, substituts des transuraniens, mercure, thallium, plomb et bismuth entre 20 mg/L et 20 g/L. Ces configurations sont développées par simulation numérique pour optimiser et prédire des résultats avant toute expérimentation et achats de matériels spécifiques et coûteux, permettant ainsi d'accéder à des paramètres non accessibles par expérimentation.*



# Chapitre 3

## Optimisation d'un spectromètre de fluorescence X-L par modélisation numérique : application à l'analyse de solutions non radioactives contenant les éléments Hg, Tl, Pb et Bi

**L**E spectromètre de fluorescence X-L est développé dans ce chapitre par simulation numérique pour :

- modéliser les interactions rayonnement matière et prédire des résultats avant toute expérimentation,
- concevoir et tester différentes configurations, compatibles avec le prototype, sans contrainte technique, matérielle ni financière.

Le spectromètre fait, tout d'abord, l'objet d'un développement pour définir la méthode de correction des effets de matrice la plus adaptée pour quantifier les éléments non radioactifs : mercure, thallium, plomb et bismuth entre 20 mg/L et une vingtaine de grammes par litre. Les performances et les limites théoriques de cette méthode de correction, à travers l'incertitude et l'écart à la justesse, sont déterminées pour une centaine d'échantillons dans des matrices d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique très différentes.

Diverses modifications, à apporter au spectromètre prototype, sont ensuite proposées pour exciter le plus efficacement l'échantillon avec un rayonnement incident quasi monochromatique, en vue de l'analyse des transuraniens, et les performances de ces configurations sont évaluées par modélisation numérique. À l'issue de ce chapitre, la configuration la plus adaptée pour les transuraniens est privilégiée par rapport aux autres configurations.

### Sommaire

|     |   |    |
|-----|---|----|
| I   | Méthode Monte-Carlo appliquée au transport de particules - Utilisation du code de simulation PENELOPE pour accélérer le développement du spectromètre . . . . . | 70 |
| I.1 | Méthode Monte-Carlo . . . . .   | 70 |
|     | I.1.1    Description de la méthode Monte-Carlo appliquée au transport de particules   | 70 |
|     | I.1.2    Définition des histoires analogues et histoires condensées . . . . .   | 72 |
| I.2 | Sélection du code de simulation Monte-Carlo . . . . .   | 73 |
|     | I.2.1    MCNP/MCNPX . . . . .   | 73 |
|     | I.2.2    FLUKA . . . . .  | 73 |
|     | I.2.3    GEANT4 . . . . .   | 73 |
|     | I.2.4    PENELOPE 2008 . . . . .  | 73 |
| I.3 | Présentation du code de simulation PENELOPE 2008 . . . . .  | 74 |

**CHAPITRE 3 : OPTIMISATION D'UN SPECTROMÈTRE DE FLUORESCENCE X-L PAR  
MODÉLISATION NUMÉRIQUE : APPLICATION À L'ANALYSE DE SOLUTIONS NON RADIOACTIVES  
CONTENANT LES ÉLÉMENTS Hg, Tl, Pb ET Bi**

---

|         |   |            |
|---------|---|------------|
| I.3.1   | Structure du code de simulation . . . . .   | 74         |
| I.3.2   | Interactions modélisées par PENELOPE . . . . .  | 75         |
| I.3.3   | Influence des paramètres de simulation . . . . .  | 75         |
| II      | Quantification des éléments non radioactifs par simulation numérique . . . . .                          | <b>76</b>  |
| II.1    | Modélisation du spectre de photons X émis par le générateur . . . . .                                   | 76         |
| II.1.1  | Description du générateur X . . . . .   | 76         |
| II.1.2  | Modélisation du spectre du générateur X . . . . .   | 77         |
| II.2    | Qualification du code de simulation PENELOPE 2008 . . . . .   | 79         |
| II.3    | Influence du rayonnement incident . . . . .   | 81         |
| II.3.1  | Rayonnement monochromatique . . . . .   | 81         |
| II.3.2  | Rayonnement polychromatique . . . . .   | 82         |
| II.4    | Présence d'effets de matrice . . . . .  | 83         |
| II.5    | Méthodes de correction des effets de matrice . . . . .  | 85         |
| II.5.1  | Quantification des éléments d'intérêt avec correction par le pic de diffusion Compton . . . . .         | 86         |
| II.5.2  | Corrections des effets de matrice par les pics de diffusion et par corrections mathématiques . . . . .  | 89         |
| III     | Conception de 3 configurations . . . . .  | <b>93</b>  |
| III.1   | Production d'un rayonnement monochromatique . . . . .   | 94         |
| III.2   | Configuration 1 avec un filtre . . . . .  | 95         |
| III.2.1 | Rapport monochromatique en fonction de l'épaisseur pour divers filtres .                                | 95         |
| III.2.2 | Conception et optimisation de la configuration 1 . . . . .  | 96         |
| III.3   | Configuration 2 avec une cible secondaire en sortie du générateur X . . . . .                           | 101        |
| III.3.1 | Évolution du rapport monochromatique . . . . .  | 101        |
| III.3.2 | Conception de la deuxième configuration . . . . .   | 102        |
| III.3.3 | Modification de l'angle de la cible secondaire . . . . .  | 103        |
| III.3.4 | Influence de l'enveloppe de l'échantillon . . . . .   | 103        |
| III.3.5 | Influence de l'épaisseur de la cible de ruthénium . . . . .   | 105        |
| III.3.6 | Déplacement de la source X selon l'axe Y . . . . .  | 105        |
| III.3.7 | Diamètre du collimateur en étain . . . . .  | 106        |
| III.4   | Configuration 3 avec une cible secondaire disposée autour de la fenêtre d'entrée du détecteur . . . . . | 108        |
| III.4.1 | Intensité des pics en fonction des déplacements des instruments . . . . .                               | 109        |
| III.4.2 | Intensité des pics en fonction du diamètre de l'ouverture de la cible . . . . .                         | 111        |
| III.4.3 | Efficacité de protection de la couche demi-cylindrique de plomb . . . . .                               | 112        |
| IV      | Sélection de la configuration la plus adaptée . . . . .   | <b>113</b> |
| V       | Quantification des éléments thallium et bismuth avec la configuration 3 . . . . .                       | <b>115</b> |
| VI      | Conclusion . . . . .  | <b>116</b> |

De nos jours, la modélisation et la simulation numérique jouent un rôle essentiel pour concevoir, comprendre et optimiser des systèmes complexes.

**La modélisation numérique** est une méthode alternative à l'expérience, car elle peut intervenir en amont pour prédire les résultats d'un modèle avant toute expérimentation, mais aussi pour comprendre et interpréter les résultats d'une expérience.



### Encadré 3.1 : Définition d'un modèle

Le terme *modèle*, qui est une notion plutôt abstraite, représente à la fois la configuration géométrique, les matériaux employés mais aussi les équations auxquelles le modèle est soumis.

**La simulation numérique** est un outil informatique régulièrement employé pour étudier et optimiser un modèle afin de résoudre des problèmes scientifiques et techniques. La simulation numérique est précise, sûre et parfois plus rapide que l'expérience. Certains paramètres inaccessibles avec l'expérience peuvent être déterminés par cette méthode et elle peut s'avérer être un excellent outil prédictif. Les méthodes numériques les plus fréquemment employées, sont :

- la méthode Monte-Carlo destinée à étudier des systèmes statistiques,
- la méthode des éléments finis destinée à étudier des systèmes mécaniques, fluidiques, ou thermodynamiques,
- la dynamique moléculaire destinée à étudier l'évolution temporelle d'un système de particule,
- la méthode *ab-initio* destinée à étudier les propriétés quantiques d'un ensemble atomique.

Chaque méthode, spécifique à un domaine, présente un niveau de description, des performances et des limites distinctes. Parmi les méthodes ci-dessus, la méthode la plus adaptée pour modéliser le transport des photons et des électrons dans la matière est la méthode *Monte-Carlo*. **Le développement par simulation numérique du spectromètre est donc réalisé par la méthode Monte-Carlo.**

Cette méthode est très utilisée par les scientifiques et les ingénieurs pour résoudre les problèmes aléatoires de transport de particules (neutrons, photons...) dans des systèmes complexes. L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, des supercalculateurs (Titan du laboratoire Oak Ridge des États-Unis, Terra 1000 du CEA à Bruyères-le-Châtel, Mesocentre de Franche-Comté, ...), des cartes graphiques ou encore la parallélisation massive des logiciels facilitent son utilisation. Le coût et le temps nécessaire au développement d'un modèle par simulation numérique sont inférieurs à ceux engendrés par la mise en place d'un système expérimental.

**La simulation numérique, qui devient un outil incontournable pour développer et optimiser un modèle, est utilisée ici afin de déterminer la méthode de quantification et la meilleure configuration pour le spectromètre et ainsi éviter des tâtonnements.**

Le modèle peut être validé et défini avec précision lorsque la modélisation est confrontée à d'autres références : bibliographies, expérimentations antérieures ... Lorsqu'aucune référence antérieure n'est disponible, le nombre d'expériences nécessaires à la validation du modèle peut être limité. Les résultats prédis par les modèles seront confrontés à ceux obtenus expérimentalement dans le chapitre suivant.

## I Méthode Monte-Carlo appliquée au transport de particules - Utilisation du code de simulation PENELOPE pour accélérer le développement du spectromètre

### I.1 Méthode Monte-Carlo

Les premiers développements de la méthode Monte-Carlo datent de 1777 par Buffon, pour estimer le nombre  $\pi$  par diverses expériences aléatoires répétées. La méthode Monte-Carlo a réellement pris son essor dans les années 40, avec le projet Manhattan du département de la défense des États Unis et l'apparition des premiers ordinateurs en vue de la conception des premières bombes nucléaires.

La méthode Monte-Carlo regroupe l'ensemble des méthodes numériques utilisant les nombres aléatoires. Cette méthode est très utilisée dans de nombreux domaines, en particulier en physique nucléaire, en physique statistique, en statistique, en finance... Elle permet d'estimer une quantité numérique simple comme une intégrale ou de résoudre des équations aux dérivées partielles [80]. De manière générale, une simulation Monte-Carlo permet d'étudier un système complexe dont on connaît les multiples interactions en mettant en œuvre le hasard dans un problème décomposé en une série d'évènements de probabilités connues. **La méthode Monte-Carlo est donc particulièrement adaptée à la modélisation du transport des électrons et des photons, qui est de nature successive et aléatoire.**

La méthode Monte-Carlo repose sur la loi des grands nombres et le théorème de la limite centrale. En répétant un grand nombre de fois une expérience, de façon indépendante, on obtient une approximation de plus en plus fiable de la valeur vraie de l'espérance mathématique du phénomène observé.

Pour résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles et être assuré de la convergence du résultat, il convient donc de donner une *représentation probabiliste* de la solution de ces équations.

#### I.1.1 Description de la méthode Monte-Carlo appliquée au transport de particules

La première étape d'une méthode Monte-Carlo consiste à mettre sous forme d'une espérance  $\mathbf{E}(x)$ , où  $x$  est une variable aléatoire, la quantité que l'on cherche à calculer. Pour pouvoir calculer  $\mathbf{E}(x)$ , il convient de *simuler* une variable aléatoire selon la loi de  $x$ .

Prenons l'exemple simple d'une intégrale :

$$I = \int_a^b f(x)p(x)dx \equiv \mathbf{E}(x) \equiv \langle f \rangle \quad (3.1)$$

où  $p(x)$  est la fonction de distribution des probabilités. Pour évaluer l'intégrale (3.1), la méthode Monte-Carlo consiste à tirer  $N$  nombres aléatoires  $x_i$  sur  $[a,b]$  suivant la loi de probabilité  $p(x)$ , à faire une moyenne des  $f(x_i)$  et à déterminer l'incertitude associée (écart-type).

$$\bar{f} \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (3.2)$$

Lorsque  $N$  tend vers l'infini, on a :

$$\bar{f} \rightarrow I \quad (3.3)$$

donc :

$$\langle f \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \right) \quad (3.4)$$

on définit la variance comme étant égale à :

$$var(\bar{f}) = \frac{1}{N} \times \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [f(x_i)]^2 - \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \right]^2 \right] \quad (3.5)$$

on peut définir l'écart-type comme étant :

$$\sigma_f \equiv \sqrt{var(\bar{f})} \quad (3.6)$$

le théorème de la limite-centrale nous donne :

$$p(\bar{f}) = \frac{1}{\sigma_f \sqrt{2\pi}} \exp \left( -\frac{(\bar{f} - \langle f \rangle)^2}{2\sigma_f^2} \right) \quad (3.7)$$

Plus  $\sigma_f$  tend vers 0, plus la distribution est resserrée, plus le résultat est précis.

Comme les probabilités des interactions entre photons-électrons et la matière sont connues à l'échelle locale grâce aux sections efficaces, le principe de la simulation consiste à construire pas à pas les trajectoires des particules, c'est-à-dire en cascade (figure : 3.1). Le transport des particules est modélisé comme un processus de Markov<sup>a</sup>.

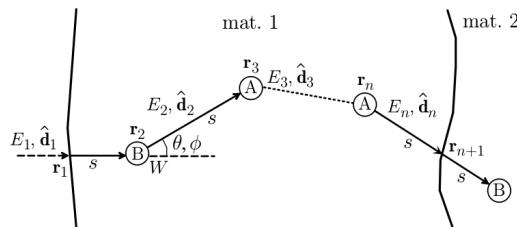


FIGURE 3.1 – Trajectoire d'une particule simulée [4].

À chaque interaction, une multitude d'états de la particule est caractérisée et déterminée de manière aléatoire d'après les densités de probabilité, avec :

- $\mathbf{r}_n$  la position de la  $n^{\text{ième}}$  interaction,
- $E_n$  et  $W$  respectivement l'énergie de la particule après interaction et l'énergie perdue au cours de l'interaction,
- $\widehat{\mathbf{d}}_n$  le vecteur de la trajectoire juste après l'interaction. Il intègre la distance  $s$  parcourue jusqu'à la collision suivante et l'orientation de la particule ( $\theta, \phi$ ).

La distance parcourue  $s$  est égale à :

$$s = -\lambda_T \times \ln \xi \quad (3.8)$$

avec  $\lambda_T$  la longueur moyenne entre deux interactions et  $\xi$  un nombre aléatoire uniformément distribué dans l'intervalle  $[0,1]$ . La position de la prochaine interaction est alors :

$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + s \widehat{\mathbf{d}}_n \quad (3.9)$$

Une fois les valeurs  $W, \theta, \phi$  déterminées, l'énergie de la particule est réduite de :

$$E_{n+1} = E_n - W \quad (3.10)$$

a. Un processus de Markov est un processus prédisant le futur, à partir d'un présent connu, indépendamment du passé.

La direction du mouvement après interaction  $\hat{\mathbf{d}}_{n+1}$  est obtenue avec la matrice de rotation suivante (figure : 3.2) :

$$\mathbb{T}(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} \sin\theta \cos\phi & \\ \sin\theta \sin\phi & \\ \cos\theta & \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

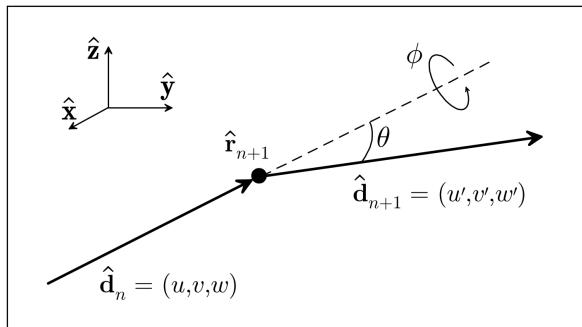


FIGURE 3.2 – Changement angulaire de la particule après interaction [4].

Pour une variable  $q$  donnée (par exemple : probabilité de mesurer un photon à une certaine énergie), une valeur aléatoire  $q_i$  est déterminée selon la loi de probabilité  $p(q)$  pour chaque cascade individuelle simulée. À l'issue de chaque processus  $N$ , la méthode Monte-Carlo estime la moyenne de la variable  $q$  :

$$\bar{Q} = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^N q_i \quad (3.12)$$

L'incertitude statistique de Monte-Carlo est également estimée à :

$$\sigma_Q = \sqrt{\frac{var(q)}{N}} = \sqrt{\frac{1}{N} \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_i^2 - \bar{Q}^2 \right]} \quad (3.13)$$

L'incertitude du calcul peut être réduite davantage :

- soit en augmentant le nombre de particules incidentes,
- soit, pour un même nombre de particules incidentes, par la méthode de la réduction de la variance :
  - en forçant des interactions,
  - ou par des techniques plus complexes (roulette russe, fenêtre de poids, biaisage...) [4].

### I.1.2 Définition des histoires analogues et histoires condensées

Les électrons, en pénétrant dans la matière, vont subir des interactions d'origine coulombienne et subiront beaucoup plus de collisions, à cause d'une section efficace élevée, que des particules non chargées comme les neutrons ou les photons.

De fait, la simulation du transport des électrons est plus complexe que pour des particules non chargées. La principale raison est que la perte d'énergie moyenne d'un électron lors d'une collision est faible, de l'ordre de la dizaine d'eV, et les électrons de haute énergie subissent un très grand nombre de collisions jusqu'à leur thermalisation. Pour les électrons avec des énergies importantes, la plupart des codes Monte-Carlo ont recours à la théorie des diffusions multiples, appelée aussi **histoires condensées**. Cette technique permet la simulation d'un effet global d'un grand nombre d'événements le long d'un segment de trace de longueur donnée. Comme

ces histoires condensées sont des approximations, elles peuvent conduire à des distorsions systématiques des résultats lorsque le nombre d'interactions subies par les particules transportées est petit, ce qui peut être le cas lors de la traversée de couches fines (dont l'épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen de la particule dans le matériau considéré).

À l'opposé, la simulation des histoires peut être réalisée de façon détaillée (**histoires analogues**). Dans ce cas, les interactions des particules avec les atomes du milieu sont simulées dans un ordre chronologique. Ce schéma n'est applicable qu'aux rayonnements (par exemple : photons X) pour lesquels le nombre d'événements à traiter pour chaque histoire reste faible.

## I.2 Sélection du code de simulation Monte-Carlo

Plusieurs codes généralistes, c'est-à-dire pouvant simuler dans les trois dimensions les phénomènes de transport liés à plusieurs types de particules, sont utilisables pour modéliser les interactions matière-rayonnement dans le système. Nous présentons succinctement les plus utilisés, d'autres codes étant également disponibles (EGS4, PHITS ...).

### I.2.1 MCNP/MCNPX

Développé par le Los Alamos National Laboratory, c'est le code Monte-Carlo le plus ancien. MCNP (*Monte Carlo N-Particle*) [81], qui est la première version du code, traite le transport des neutrons, photons et électrons, alors que MCNPX (*Monte Carlo N-Particle eXtended*)[82] traite en plus le transport des particules chargées (protons, alphas, deutons, tritons), des ions lourds et de particules telles que les mésons. Le transport des électrons et des photons est réalisé des hautes énergies jusqu'à 1 keV pour MCNP5 et MCNPX 2.7.0. Cette coupure en énergie est abaissée à 10 eV pour les photons et 1 eV pour les électrons pour la nouvelle version MCNP6. Cependant, le traitement des phénomènes de fluorescence et de relaxation atomique n'est pas complet : les raies K $\alpha$  sont correctement traitées, alors qu'une moyenne des énergies est établie pour les K $\beta$ , et les raies L. Seules les histoires condensées sont utilisables pour traiter les raies K $\beta$  et L.

### I.2.2 FLUKA

FLUKA (*FLUktuierende KAskade*) est un code multi-particules, développé par le CERN et l'INFN (Istituto Nationale di Fisica Nucleare, Italie)[83]. Les coupures basses en énergie pour les électrons et les photons sont toutes deux à 1 keV. Les interactions photoélectriques et de relaxation atomique sont correctement reproduites pour l'ensemble des raies K, L et M. Les électrons Auger sont également traités, mais d'une façon sommaire. La prise en compte de diffusion unique (ou histoire analogue) pour les électrons est possible.

### I.2.3 GEANT4

Issu d'une collaboration internationale pilotée par le CERN, GEANT4 simule le transport de toutes les particules et permet également le traitement des phénomènes de fluorescence, de désexcitation et de vacances dans les couches atomiques. Le seuil bas en énergie est fixé par défaut à 990 eV, avec la possibilité de descendre à 250 eV [84]. Le traitement des interactions électroniques et photoniques est basé sur le modèle développé pour PENELOPE. Il existe même un module pour simuler la fluorescence X induite par des particules chargées (PIXE).

### I.2.4 PENELOPE 2008

Contrairement aux exemples précédents, PENELOPE [4] (*Penetration and Loss of Positrons and Electrons*, Université Polytechnique de Catalogne, Barcelone) est un code dédié uniquement au transport des électrons, photons et positrons dans la matière. Basé sur les processus de la physique atomique, il s'agit certainement du code de référence dans le domaine d'énergie de la dizaine de keV, d'après la référence [85]. Il permet d'accéder, par exemple : aux densités d'ionisation en profondeur, à l'intensité émergente des raies K, L et M

caractéristiques, aux spectres des photons et des électrons... Le transport des particules incidentes et leurs interactions sont parfaitement assurés pour des énergies supérieures à 1 keV. La précision est moindre pour des énergies inférieures car les tables utilisées sont moins précises, de l'ordre de 10 à 20% pour  $0,5 \text{ keV} < E < 1 \text{ keV}$ , 100 à 200% pour  $0,1 < E < 0,5 \text{ keV}$  et 1000% pour  $E < 100 \text{ eV}$ . Le code PENELOPE permet aussi de reproduire correctement le spectre du bremsstrahlung [86].

Pour choisir le code le plus adapté à l'étude, une étude préliminaire entre MCNPX, FLUKA et PENELOPE 2008 a permis de retenir ce dernier, car c'est celui qui modélise le plus finement les interactions vers la dizaine de keV, notamment pour les raies L des éléments Hg, Tl, Pb et Bi [2, 85].

### I.3 Présentation du code de simulation PENELOPE 2008

#### I.3.1 Structure du code de simulation

Le code de calcul PENELOPE 2008 [4], écrit en *FORTRAN*, fonctionne avec : le programme principal *penmain.f* lors d'un modèle quadratique ou avec le programme principal *pencyl.f* lors d'un modèle cylindrique. Ces programmes principaux font appel à 5 sous-programmes, qui sont des séquences d'instructions : *penelope.f*, *pengeom.f*, *penvared.f*, *material.f*, *timer.f*. Leurs rôles sont décrits dans le tableau ci-dessous :

| code              | signification  |
|-------------------|--|
| <i>penelope.f</i> | transport des particules                               |
| <i>pengeom.f</i>  | construction quadratique géométrique                   |
| <i>penvared.f</i> | réduction de la variance                               |
| <i>material.f</i> | construction des matériaux                             |
| <i>timer.f</i>    | notion du temps  |
| <i>penmain.f</i>  | simule les particules pour les géométries quadratiques |
| <i>pencyl.f</i>   | simule les particules dans des géométries cylindriques |

Tableau 3.1 – Programmes principaux et subroutines utilisés dans le code de simulation PENELOPE.

Concernant les fichiers propres à la simulation, trois types de fichiers sont construits :

- le fichier *.geo* contenant la géométrie du système,
- les fichiers *.mat* contenant les caractéristiques de chaque matériau (densité, sections efficaces...),
- le fichier *.in* donnant les paramètres de la simulation, à savoir : le type et le nombre de particules incidentes, la durée maximale de la simulation, la précision souhaitée, l'intensité du spectre incident, la position et la dimension de la source, l'orientation du faisceau, les caractéristiques énergétiques du détecteur (nombre de canaux, domaine de mesure, coupure énergétique) et les matériaux du système.

Le temps de simulation d'un modèle est supérieur au temps d'une acquisition expérimentale puisque la simulation dépend de nombreux paramètres : du type de modélisation interaction particule-matière (histoires analogues ou histoires condensées), du type et du nombre d'histoires, des caractéristiques des particules incidentes, de la structure des matériaux, de la coupure en énergie, des interactions forcées (réduction de la variance) et des fichiers résultats souhaités. Pour plus d'informations, on peut se référer au manuel de PENELOPE [4].

À partir de ces sous-programmes et de ces fichiers (*.geo*, *.mat* et *.in*), il est possible de simuler la propagation des électrons, photons et positrons dans la matière.

Pour chaque simulation, il peut être demandé au code PENELOPE d'établir les fichiers de résultats suivants :

- un fichier **spectre** établissant la probabilité de mesurer un type de particule en fonction de l'énergie ainsi que l'incertitude associée à  $3\sigma$  près,
- un fichier **des espaces des phases**,
- un fichier **spectre de fluence**, qui correspond au nombre de particules mesuré par unité de surface par particule primaire incidente,
- et une cartographie de l'énergie absorbée au sein des matériaux.

Plus la quantité d'informations demandée est grande, plus le temps du processus de calcul est long, notamment si le dernier point est demandé.

### I.3.2 Interactions modélisées par PENELOPE

Les modèles d'interactions : électrons-matière et photons-matière dans le code PENELOPE sont illustrés dans le manuel [4]. Nous présentons succinctement les différentes interactions modélisées par PENELOPE.

Les interactions *électrons-matière* modélisées sont :

1. la diffusion élastique,
2. la diffusion inélastique,
3. l'émission de bremsstrahlung,
4. l'annihilation de positrons, qui est ici sans intérêt.

Les interactions *photons-matière* modélisées sont :

1. l'effet photoélectrique basé sur le modèle Hartree-Fock de Pratt de 1973 (page 54 de [4]). Les potentiels d'ionisation des sous-couches électroniques sont issus de calculs théoriques et expérimentaux de Carlson de 1975.
2. la relaxation atomique radiative et non radiative des sous-couches électroniques K, L et M (page 87 de [4]). Les probabilités de transition des électrons proviennent des bases de données de Perkins (1991) du laboratoire LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) aux États-Unis. L'énergie des raies de fluorescence issues des sous-couches K et L provient de Deslattes (2003) [1], et des sous-couches M de Bearden's (1967).
3. la diffusion élastique Rayleigh fondée sur la théorie des perturbations non relativistes de Sakurai de 1967 et de Baym de 1974 (page 59 de [4]),
4. la diffusion inélastique Compton basée sur le modèle de Ribberfors de 1983 (page 66 de [4]),
5. la création de paires, qui est ici sans intérêt.

Le logiciel PENELOPE permettrait donc de modéliser l'ensemble du dispositif d'analyse, à savoir : les interactions électrons-matière dans le générateur X, et les interactions photons-matière au sein des composants (filtre, collimateur...) et de l'échantillon.

### I.3.3 Influence des paramètres de simulation

Pour accélérer la convergence de la méthode Monte-Carlo et diminuer le temps de simulation, nous pouvons faire appel à la méthode de la réduction de variance, visant à forcer certaines interactions rayonnement-matière peu probables, comme : l'ionisation des couches internes donnant lieu à la production de photons caractéristiques par transition radiative et le bremsstrahlung. Pour éviter toute erreur dans la modélisation, nous n'avons attribué aucune interaction forcée. Le temps de simulation n'est par conséquent pas réduit.

## II Quantification des éléments non radioactifs par simulation numérique

Le code de simulation Monte-Carlo PENELOPE 2008 est préalablement qualifié pour s'assurer de son adéquation et de son exactitude, pour poursuivre le développement du spectromètre par simulation numérique. Le processus de modélisation du spectromètre complet, du générateur X, de l'échantillon et du détecteur, est décomposé en deux parties étant donné que les simulations électrons-matière dans le générateur X sont longues. Dans une première partie, le spectre de photons X émis par le générateur est déterminé avec précision car le rayonnement incident a une influence directe sur la quantification des éléments présents dans l'échantillon. Le spectre modélisé du générateur X est ensuite utilisé pour irradier l'échantillon et ainsi procéder à la simulation de l'analyse des solutions non radioactives de mercure, thallium, plomb et bismuth.

### II.1 Modélisation du spectre de photons X émis par le générateur

Les simulations électrons-matière sont longues, de l'ordre d'une semaine pour  $5 \cdot 10^8$  histoires d'électrons (processeur AMD 64 bits 2,2 Ghz), car les électrons subissent un très grand nombre de collisions avec la matière (anti-cathode en argent) et donnent naissance à peu de photons X (rendement de fluorescence faible).

#### II.1.1 Description du générateur X

La forme et la structure du générateur X ne sont pas modélisées précisément puisque le constructeur MOXTEK n'a pas souhaité fournir ses plans détaillés pour cause de propriété industrielle. Le générateur X est alors modélisé de manière approximative en prenant en compte les cotes extérieures, les épaisseurs de l'anti-cathode et de la fenêtre beryllium fournies par MOXTEK (figure : 3.3).

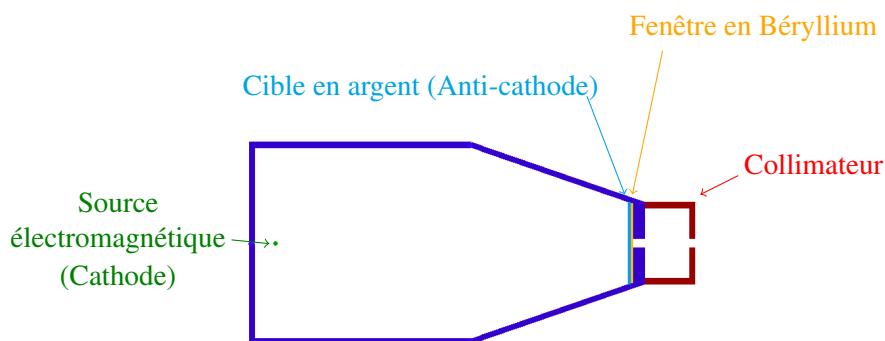


FIGURE 3.3 – Schéma du générateur X MOXTEK modélisé

Le générateur X est constitué d'une cathode ponctuelle en tungstène (source des électrons), d'une anti-cathode en argent d'une épaisseur de  $2 \mu\text{m}$  juxtaposée à la fenêtre en beryllium d'une épaisseur de  $250 \mu\text{m}$ . La fenêtre en beryllium est choisie pour son étanchéité au vide et sa relative transparence aux photons X. Cette fenêtre va arrêter une partie de ces derniers, en particulier ceux qui auront une faible énergie ( $< 1 \text{ keV}$ ). Un collimateur creux (rouge) est disposé en sortie du générateur X pour réduire la dispersion angulaire du faisceau.

Le faisceau d'électrons est émis du centre à gauche de la paroi verticale, et est orienté vers la droite en direction de l'anti-cathode en argent avec une tension de 50 kV. Des photons X sont générés en très faible quantité lorsque les électrons de haute-tension irradiient l'anti-cathode.

L'intensité du générateur X de  $50 \mu\text{A}$ , préconisée par l'étude préliminaire [2], est un paramètre :

- sans intérêt pour le code de simulation car le spectre résultant fourni par PENELOPE est exprimé en probabilité par particule incidente,
- important d'un point de vue expérimental car il a une influence sur l'excitation de l'échantillon et sur la réponse du détecteur (temps mort).

Donc, seule la tension de 50 kV est prise en considération dans la simulation numérique.

### II.1.2 Modélisation du spectre du générateur X

Comme indiqué dans l'étude de Sébastien Colas [2], il est conseillé de prendre une structure simplifiée, car le nombre de photons X créés par l'anti-cathode en argent est très faible et présente d'importantes incertitudes en raison du faible rendement de fluorescence de l'anti-cathode, de la présence du collimateur en sortie du générateur X et dans une moindre mesure de la fenêtre en beryllium.

Une structure simplifiée qui reprend les mêmes paramètres est donc modélisée (figure : 3.4).

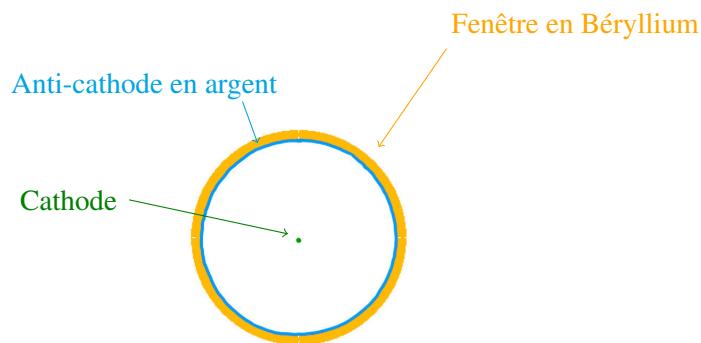


FIGURE 3.4 – Schéma simplifié du générateur X

Les électrons sont produits au centre de la sphère, interagissent avec l'argent et le beryllium dans toutes les directions de l'espace et produisent de cette façon beaucoup plus de photons X. La structure simplifiée est représentée sur la figure 3.4, la couche cyan, représentant l'anti-cathode en argent d'une épaisseur de  $2 \mu\text{m}$ , est à 2 cm du centre de la sphère. La couche supérieure, jaune-orange, représente la fenêtre en beryllium d'une épaisseur de  $250 \mu\text{m}$ . Lors de la modélisation, le spectre est discrétisé en 700 canaux pour discerner au mieux les pics proches.

Le spectre du générateur X, mesuré au niveau de la surface extérieure de la couche de beryllium, montre la présence des pics K ( $\sim 22000 \text{ eV}$ ) et L ( $\sim 3000 \text{ eV}$ ) de l'anti-cathode (Ag) ainsi qu'un bremsstrahlung sur l'ensemble du domaine énergétique de 1 keV à 50 keV (figure : 3.5). L'intensité maximale des photons X de 50 keV est caractéristique de la tension d'émission des électrons de 50 kV.

CHAPITRE 3 : OPTIMISATION D'UN SPECTROMÈTRE DE FLUORESCENCE X-L PAR  
MODÉLISATION NUMÉRIQUE : APPLICATION À L'ANALYSE DE SOLUTIONS NON RADIOACTIVES  
CONTENANT LES ÉLÉMENTS Hg, Tl, Pb ET Bi

---

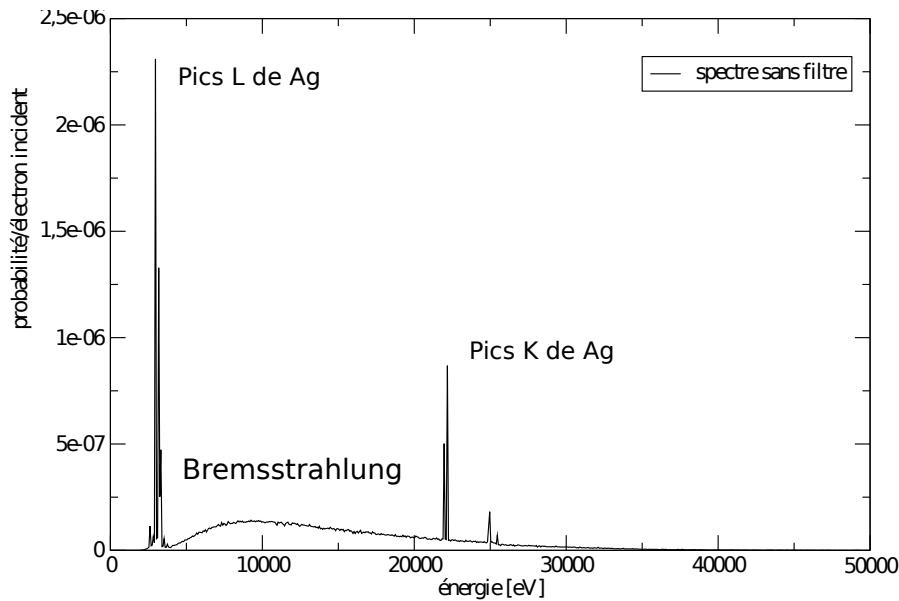


FIGURE 3.5 – Modélisation du spectre du tube X

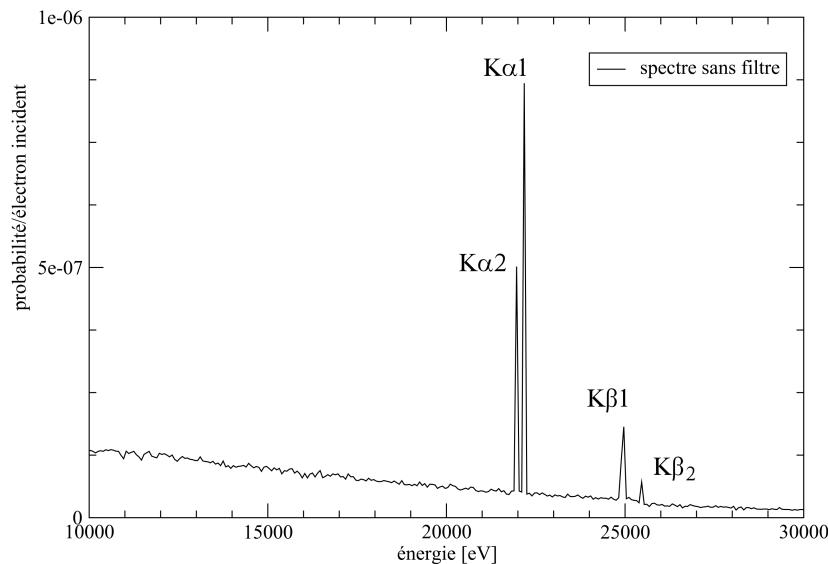


FIGURE 3.6 – Zoom sur les pics Ag-K du spectre X du tube

Entre 10 et 30 keV (figure 3.6), la présence des pics de fluorescence de  $\text{Ag}-K_{\alpha 2}$ ,  $\text{Ag}-K_{\alpha 1}$ ,  $\text{Ag}-K_{\beta 1}$  et  $\text{Ag}-K_{\beta 2}$  est correctement modélisée, respectivement à 21,99 keV, 22,16 keV, 24,94 keV et 25,45 keV. Le pic le plus probable est le pic  $\text{Ag} - K_{\alpha 1}$  à 22,16 keV.

L'échantillon liquide contenant les éléments mercure (Hg), thallium (Tl), plomb (Pb) et bismuth (Bi) sera excité, par la suite, avec un spectre modélisé du *générateur X* acquis sur 160 canaux entre 5 et 50 keV pour accélérer le processus de simulation, en dépit du faible nombre de coordonnées spectrales limitées à 500 dans le fichier *.in* de PENELOPE.

Étudions enfin l'impact de la pression dans la cavité du générateur sur le spectre X. D'après la figure 3.7, la présence d'air dans le générateur X influence l'intensité spectrale. Comme le libre parcours moyen d'un électron de 50 keV dans l'air ambiant est d'environ 3 cm, plus le vide est poussé dans le tube, plus l'intensité du spectre est élevée. Or en vieillissant, l'air ambiant va diffuser lentement vers l'intérieur du tube, non hermétique, et l'intensité spectrale décroît alors lentement.

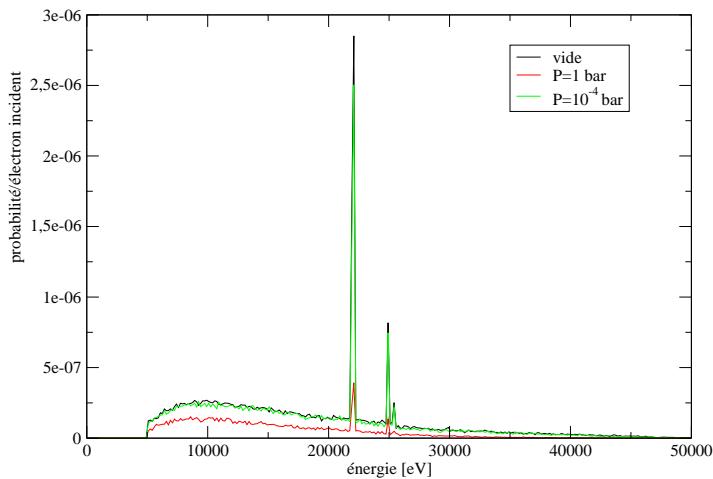


FIGURE 3.7 – Spectre X émis par le générateur X en fonction de la pression intérieure avec une coupure énergétique à 5 keV.

La distribution spectrale du générateur X avec une enceinte sous vide poussé est donc polychromatique. Elle présente les caractéristiques de l'anti-cathode en argent, de l'air intérieur et de la tension d'accélération des électrons.

## II.2 Qualification du code de simulation PENELOPE 2008

La capacité du code PENELOPE à simuler les relaxations atomiques et l'émission des raies L de fluorescence, est évaluée avec une solution composée de mercure (Hg) à 0,25 g/L, de thallium (Tl) à 0,25 g/L, de plomb (Pb) à 0,25 g/L et de bismuth (Bi) à 0,25 g/L dans HNO<sub>3</sub> à 10 %. La configuration développée dans le fichier .geo de PENELOPE est composée (figure : 3.8) :

- d'un flacon cylindrique en polypropylène de 1 cm de diamètre et d'une paroi épaisse de 1 mm,
- d'une source X polychromatique à 2 mm de la surface de l'échantillon,
- d'un filtre en aluminium d'une épaisseur de 1 mm,
- et d'un détecteur, composé en silicium à 100%, de 28,27 mm<sup>2</sup>, positionné à 1 mm de la surface de l'échantillon et à 45° de l'axe du tube X.

Le rayonnement X incident correspond au spectre X modélisé ci-dessus du générateur X Moxtek à 50 kV, puis filtré par une feuille d'aluminium d'une épaisseur de 1 mm. Comme le collimateur de 700 μm de diamètre n'est pas pour le moment finement modélisé, l'ouverture du faisceau de photons X est modélisé par un angle d'ouverture de 3°.

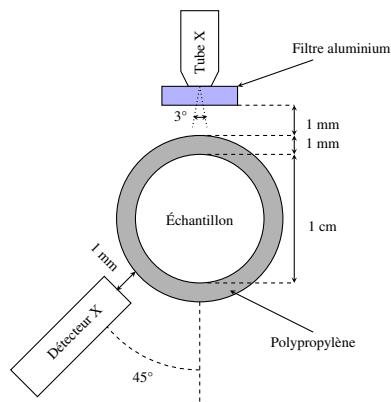


FIGURE 3.8 – Configuration expérimentale du spectromètre, vue de dessus.

L'intensité du spectre de fluorescence X, mesurée par le détecteur et exprimée en probabilité par photon incident, est divisée par 4,04 pour rapporter la surface du détecteur modélisée ( $28,27 \text{ mm}^2$ ) à la surface réelle du détecteur de  $7 \text{ mm}^2$  puis comparée au spectre expérimental.

Excepté le profil des pics L modélisé non gaussien, le spectre de fluorescence X calculé est similaire au spectre expérimental (figure : 3.9), en raison de :

- la hauteur des pics  $L_\alpha$  et  $L_\beta$  similaire. PENELOPE modélise les relaxations atomiques entre les différentes sous-couches après éjection d'un électron des sous-couches L1, L2 et L3. L'intensité des pics L peut différer légèrement à cause de l'incertitude du coefficient de rendement de fluorescence  $w_i$  de chaque couche électronique. L'incertitude est environ de 20% pour les couches L et de l'ordre de 1% pour les couches K [4].
- la visibilité des pics  $L_\gamma$  malgré la présence d'un bruit de fond en constante augmentation.

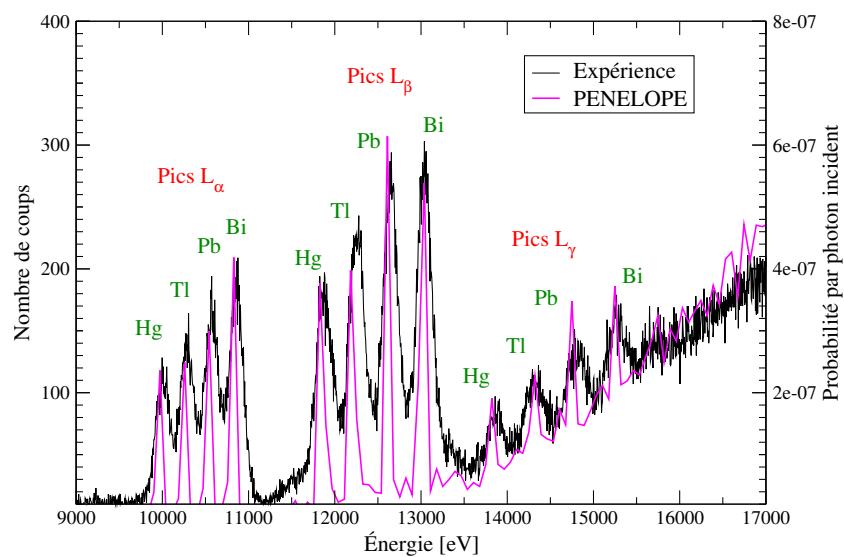


FIGURE 3.9 – Comparaison des spectres théoriques obtenus avec PENELOPE et expérimentaux d'une solution de Hg à 0,25 g/L, Tl à 0,25 g/L, Pb à 0,25 g/L et Bi à 0,25 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 10%.

La largeur à mi-hauteur des pics L très réduite dans PENELOPE est fixée par la largeur des canaux du détecteur. Le nombre maximal de canaux modélisés étant de 700, la largeur d'un canal dans PENELOPE est de 64 eV lorsqu'une acquisition est effectuée entre 5000 eV et 50000 eV, alors que la largeur d'un canal du détecteur expérimental KeteK est de 4,966 eV d'après l'étalonnage énergétique du chapitre 2. Cependant cette résolution est suffisante pour répondre aux besoins liés à la modélisation dans cette étude.

**Le code de simulation PENELOPE semble être adapté à la poursuite du développement d'un spectromètre de fluorescence X-L par modélisation numérique.**

### II.3 Influence du rayonnement incident

Les recherches bibliographiques menées au chapitre 1 montrent que l'utilisation d'un pic de diffusion, en particulier le pic Compton et dans une moindre mesure le pic Rayleigh, est préconisée pour quantifier les éléments d'intérêt entre 20 mg/L et une vingtaine de g/L. La présence d'un pic de diffusion est une condition nécessaire pour quantifier les éléments d'intérêt entre 20 mg/L et 20 g/L. L'intensité des pics L de fluorescence X mais aussi l'intensité et la position des pics de diffusion sont à présent étudiées en fonction du rayonnement incident : monochromatique ou polychromatique.

La configuration du paragraphe II.2 est légèrement modifiée (figure : 3.10) :

- le flacon en polypropylène est enlevé pour éviter des phénomènes de diffusion supplémentaires. La solution est maintenue, sans support<sup>b</sup>, dans une structure cylindrique de diamètre 1 cm.
- le filtre en aluminium est également enlevé pour ne pas modifier le rayonnement incident.
- l'échantillon est composé de fer à 10 g/L, de mercure à 10 g/L, de thallium à 10 g/L, de plomb à 10 g/L et de bismuth à 10 g/L dans une solution HNO<sub>3</sub> à 10 %.

Trois détecteurs de 6 mm de diamètre sont positionnés à 5 mm de la surface de l'échantillon : à 45°, à 90° et à 135° de l'axe du générateur X.

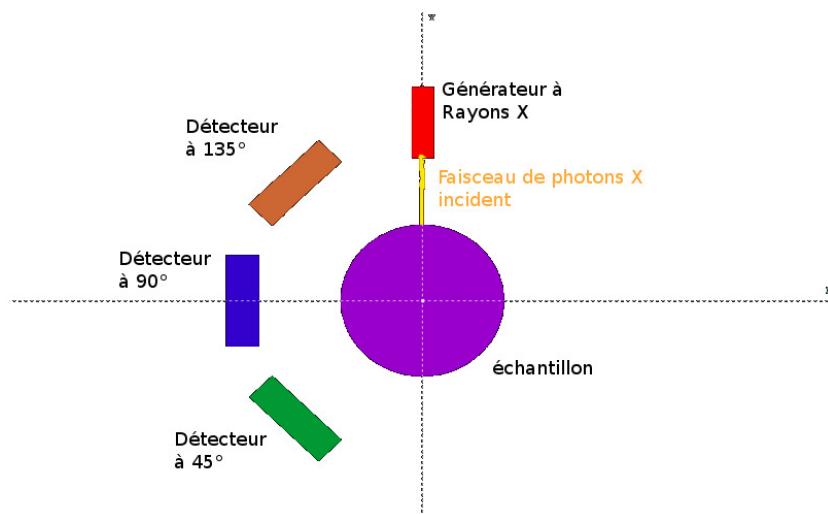


FIGURE 3.10 – Mesure du rayonnement de fluorescence X et de diffusion aux angles de 45°, 90° et 135°.

#### II.3.1 Rayonnement monochromatique

Cet échantillon est, tout d'abord, irradié par un rayonnement parfaitement monochromatique (100 %) avec un faisceau de photons X Ag-K<sub>α</sub> à 22,16 keV. L'angle d'ouverture du faisceau de photons modélisé est de 3°.

Lorsque la position angulaire du détecteur est de plus en plus grande, l'intensité du pic Compton augmente et le pic Compton s'éloigne du pic Rayleigh (figure : 3.11). Ces deux pics sont dissociés lorsque la position angulaire du détecteur est supérieure à 90°. L'intensité des pics de fluorescence augmente également lorsque la position angulaire du détecteur est grande. L'intensité du pic Hg-L<sub>α</sub> diminue de l'ordre de 50 % lorsque la

b. Expérience technique non réalisable

position angulaire du détecteur passe de  $45^\circ$  à  $90^\circ$  et augmente de 15 fois lorsque le détecteur passe de  $45^\circ$  à  $135^\circ$  (tableau : 3.2). L'intensité du pic  $K_\alpha$  du fer à 6,4 keV est très faible malgré une concentration élevée de 10 g/L.

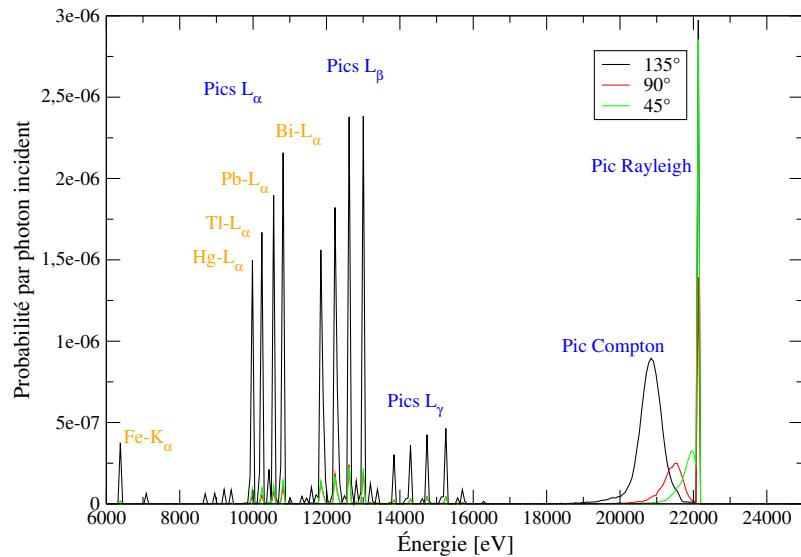


FIGURE 3.11 – Spectres XRF d'une solution de fer à 10 g/L, de mercure à 10 g/L, de thallium à 10 g/L, de plomb à 10 g/L et de bismuth à 10 g/L dans une solution  $HNO_3$  à 10 % en fonction de l'angle de détection pour un spectre incident monochromatique  $Ag-K_\alpha$ .

| Position angulaire du détecteur  | $45^\circ$           | $90^\circ$           | $135^\circ$          |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Intensité du pic $Hg-L_\alpha$   | $9,45 \cdot 10^{-8}$ | $4,63 \cdot 10^{-8}$ | $1,49 \cdot 10^{-6}$ |
| Incertitude du pic $Hg-L_\alpha$ | $1,39 \cdot 10^{-8}$ | $9,76 \cdot 10^{-9}$ | $5,55 \cdot 10^{-8}$ |

Tableau 3.2 – Intensité et incertitude du pic  $Hg-L_\alpha$  en fonction de la position angulaire du détecteur.

Pour un rayonnement parfaitement monochromatique, la position angulaire idéale du détecteur est de  $135^\circ$ . Cette position permet de maximiser l'intensité des pics de fluorescence et des pics Compton et Rayleigh, tout en optimisant la séparation des pics Compton et Rayleigh.

### II.3.2 Rayonnement polychromatique

Dans le cas d'une irradiation de l'échantillon par le rayonnement polychromatique du générateur X, l'intensité des pics Compton et Rayleigh est trop faible pour être quantifiée avec précision, et ce quelles que soient les positions angulaires du détecteur testées (figure : 3.12). Avec ce type de rayonnement incident, l'intensité des pics L est également plus faible alors que le bruit de fond est plus élevé. L'utilisation d'un rayonnement polychromatique ne permet donc pas de connaître précisément le coefficient d'absorption de la solution à l'énergie du pic Compton avec l'équation de Harvey.

Toutefois, en présence d'impureté de fer à 10 g/L, le pic de fluorescence  $Fe-K_\alpha$  a une intensité comparable à celle des pics L des éléments mercure, thallium, plomb et bismuth. Dans le cas d'une source polychromatique, la limite de détection est donc meilleure pour les impuretés d'éléments métalliques plus légers et dont les rayonnements de fluorescence sont inférieurs à 10 keV.

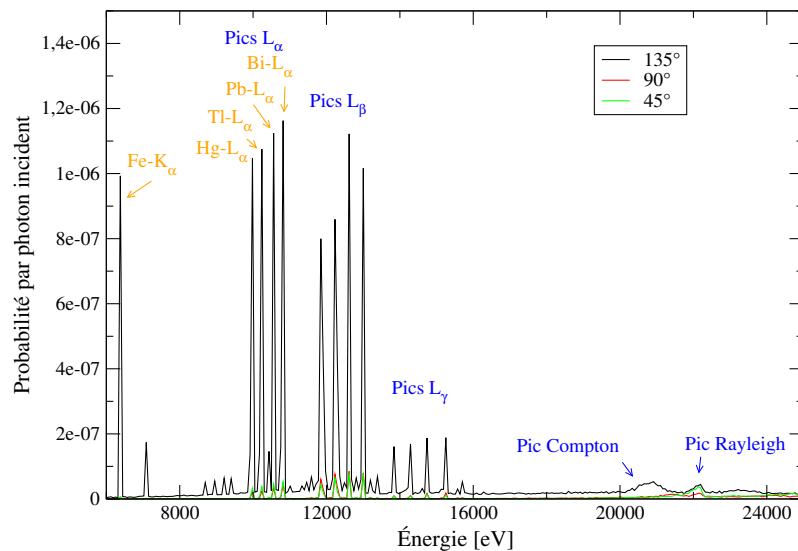


FIGURE 3.12 – Spectres XRF d’une solution de fer à 10 g/L, de mercure à 10 g/L, de thallium à 10 g/L, de plomb à 10 g/L et de bismuth à 10 g/L dans une solution HNO<sub>3</sub> à 10 % en fonction de l’angle de détection pour un spectre incident polychromatique.

L’utilisation d’un rayonnement monochromatique et le positionnement du détecteur à un angle supérieur à 90° sont donc nécessaires pour bien distinguer le pic Compton du pic Rayleigh et pour maximiser l’intensité des pics de diffusion et des pics L.

#### II.4 Présence d’effets de matrice

Procédons maintenant à la quantification des éléments non radioactifs mercure, thallium, plomb et bismuth dans une solution d’acide nitrique ou d’acide fluorhydrique **avec un rayonnement parfaitement monochromatique (100 % Ag-K<sub>α</sub>) à 22,16 keV**.

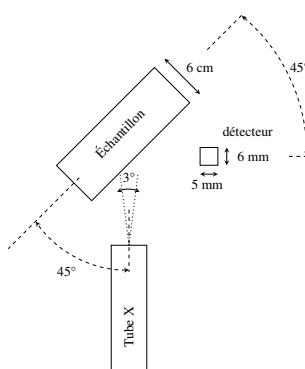


FIGURE 3.13 – Configuration géométrique prise lors de l’étude des effets de matrice.

La configuration géométrique du modèle est maintenant cubique pour réaliser l’excitation et la mesure du rayonnement de fluorescence de l’échantillon dans les mêmes conditions que l’analyse d’un solide infiniment épais et parfois indispensable pour certaines méthodes de correction (figure : 3.13) [60, 64]. L’échantillon est dépourvu de polypropylène ou de polyéthylène pour éviter des diffusions supplémentaires. L’angle entre le générateur X et le détecteur étant au minimum de 90° avec le prototype, le générateur X et le détecteur en silicium sont orientés à 45° et placés à 0,7 cm de la surface de l’échantillon. L’épaisseur de l’échantillon est également accrue pour qu’il soit considéré comme *infiniment épais*. Un échantillon est considéré comme infiniment épais à partir du moment où l’intensité de fluorescence n’augmente plus en augmentant son épaisseur (figure : 3.14).

**CHAPITRE 3 : OPTIMISATION D'UN SPECTROMÈTRE DE FLUORESCENCE X-L PAR MODÉLISATION NUMÉRIQUE : APPLICATION À L'ANALYSE DE SOLUTIONS NON RADIOACTIVES CONTENANT LES ÉLÉMENTS Hg, Tl, Pb ET Bi**

---

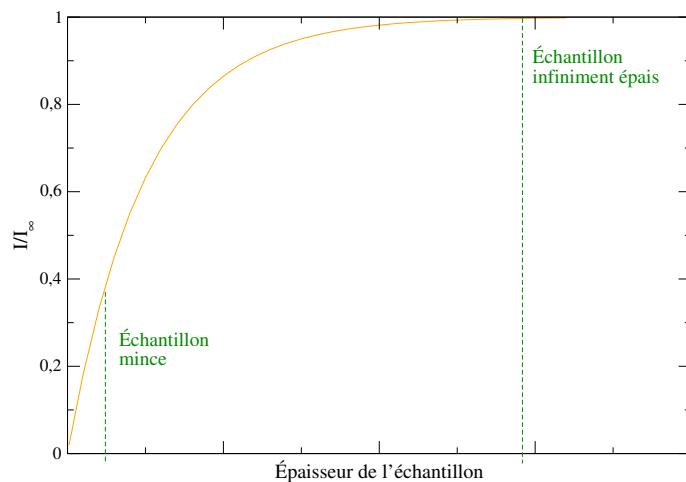


FIGURE 3.14 – Intensité d'un pic de fluorescence en fonction de l'épaisseur d'échantillon.

Un échantillon représentant une solution  $\text{HNO}_3$  à 10% est considéré comme infiniment épais à partir de 4,6 cm. En présence d'éléments lourds, un échantillon de Hg à 1 g /L et de Pb à 1 g/L dans une solution  $\text{HNO}_3$  à 10 % est considéré comme infiniment épais à partir de 0,044 cm. Pour garantir dans tous les cas le caractère *infiniment épais* de l'échantillon et ce, quelles que soient la teneur des éléments et l'acidité de la solution, l'épaisseur de l'échantillon est prise égale à 6 cm.

**Puisque le rayonnement incident est parfaitement monochromatique (aucun bruit de fond) et que le détecteur modélisé est parfait (absences de défaut et d'impureté), nous avons considéré que l'intensité du pic est égale à l'intensité brute et non l'intensité nette (soustraction du bruit de fond) du pic.**

Comme cela a été mis en évidence lors de la requalification du système, des effets de matrice sont observés sur 120 échantillons contenant les éléments mercure, thallium, plomb et bismuth dans un domaine de concentration de 20 mg/L à 20 g/L, dans une matrice d'acide nitrique entre 0 et 60 % (figure : 3.15) ou dans une matrice d'acide fluorhydrique entre 0 et 60 % (figure : 3.16).

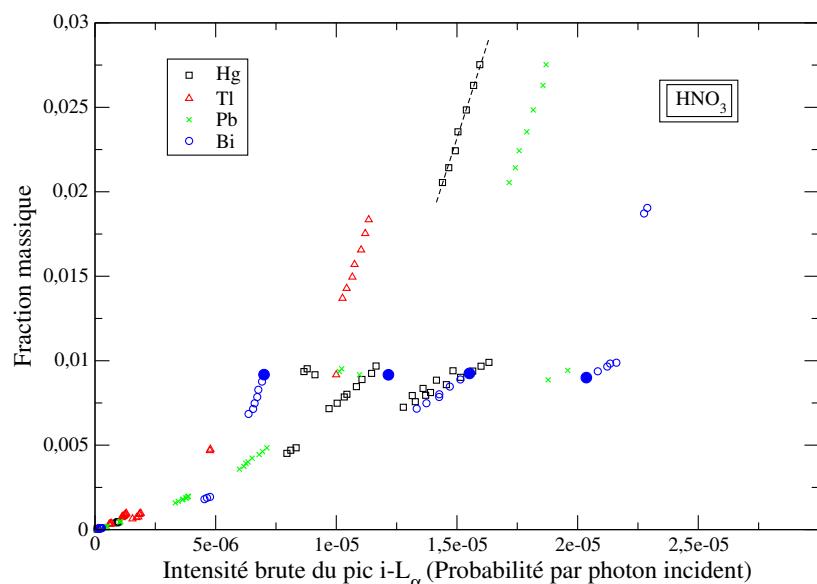


FIGURE 3.15 – Concentration  $C_i$  en fonction de l'intensité du pic  $L_\alpha$  dans une matrice  $\text{HNO}_3$ ,  $5.10^8$  histoires modélisées pour chaque échantillon.

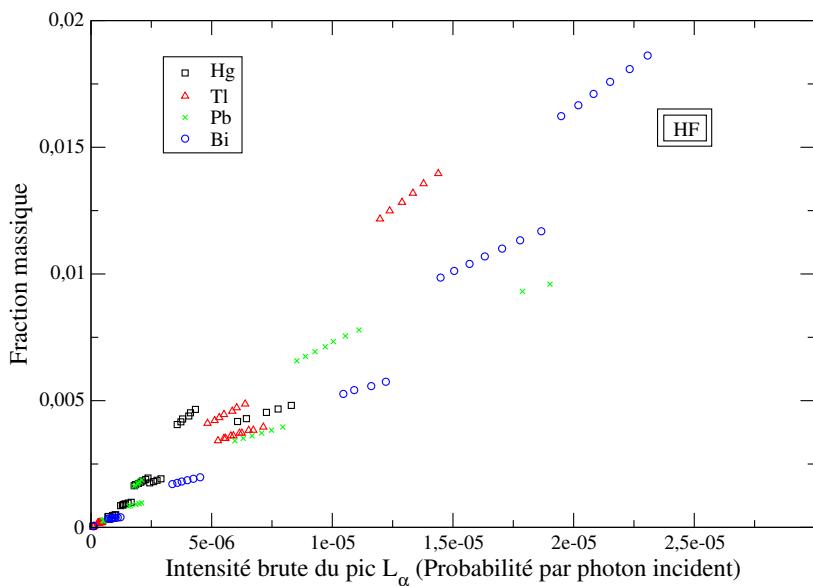


FIGURE 3.16 – Concentration  $C_i$  en fonction de l'intensité du pic  $L_\alpha$  dans une matrice HF,  $5.10^8$  histoires modélisées pour chaque échantillon.

Concrètement, la présence des effets de matrice interéléments et d'abortion de la solution acide est démontrée pour 4 solutions de Hg, Tl, Pb et Bi en teneurs différentes mais dont la fraction massique en bismuth est quasi identique (rond bleu plein sur la figure : 3.15 et tableau : 3.3). L'intensité du pic  $L_\alpha$  de bismuth varie en effet d'un facteur 3 en fonction de la concentration des autres éléments et de la matrice d'acide nitrique.

| Nom de l'échantillon | Fraction massique | $I_{Bi}$       | $HNO_3$ [%] | $C_{Hg}$ [g/L] | $C_{Tl}$ [g/L] | $C_{Pb}$ [g/L] | $C_{Bi}$ [g/L] |
|----------------------|-------------------|----------------|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| mix 1                | 0,00924           | $1,55.10^{-5}$ | 30          | 10             | 1              | 5              | 10             |
| mix 2                | 0,00900           | $2,04.10^{-5}$ | 40          | 0              | 0              | 2              | 10             |
| mix 3                | 0,00917           | $7,01.10^{-6}$ | 0           | 30             | 20             | 30             | 10             |
| mix 4                | 0,00916           | $1,22.10^{-5}$ | 10          | 10             | 10             | 10             | 10             |

Tableau 3.3 – Illustration des effets de matrice.

Les effets de matrice vont être corrigés pour quantifier les éléments d'intérêt dans une matrice d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique entre 0 et 60%.

## II.5 Méthodes de correction des effets de matrice

Pour déterminer si les méthodes de correction les plus adaptées d'après l'étude bibliographique du chapitre 1 peuvent être mises en œuvre par modélisation numérique, l'incertitude de calcul ( $3\sigma$ ) des pics L de fluorescence et du pic Compton est calculée pour 40 échantillons parmi les 120 échantillons modélisés. L'incertitude relative est en moyenne pour ces échantillons inférieure à 3% pour le pic  $L_\alpha$  des éléments mercure, thallium, plomb et bismuth et inférieure à 2% pour le pic Compton (tableau : 3.4). L'incertitude relative maximale, qui est l'incertitude relative la plus élevée parmi ces 40 échantillons, correspond à des échantillons avec des éléments en faibles teneurs ( $C_i < 100$  mg/L) et atteint pour certains éléments environ 9%.

| Pics                              | $Hg-L_\alpha$ | $Tl-L_\alpha$ | $Pb-L_\alpha$ | $Bi-L_\alpha$ | Compton |
|-----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------|
| Incertitude relative moyenne [%]  | 1,5           | 2,9           | 2,1           | 2,6           | 1,8     |
| Incertitude relative maximale [%] | 8,6           | 7,1           | 7,2           | 8,7           | 3,0     |

Tableau 3.4 – Incertitudes relatives moyennes et maximales sur l'aire des pics pour une partie des échantillons modélisés.

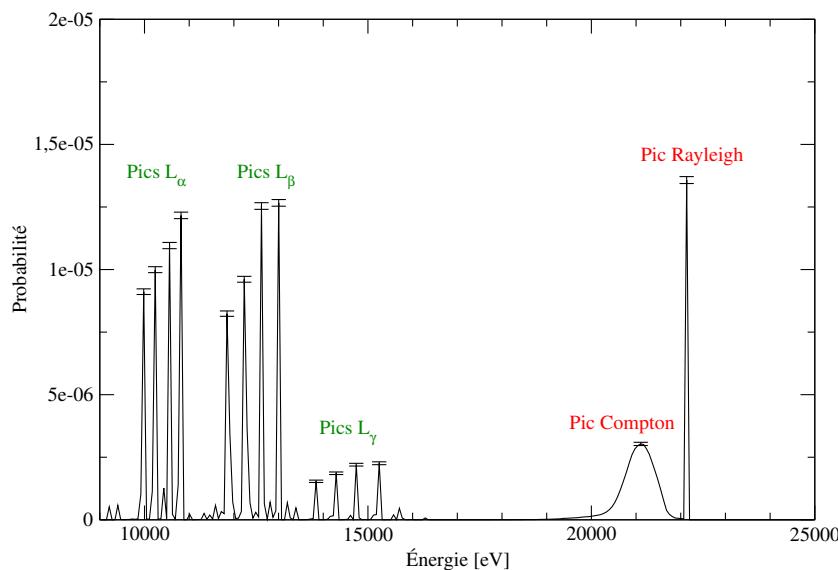


FIGURE 3.17 – Incertitude des pics d'un spectre XRF d'une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans  $\text{HNO}_3$  à 10 %.

Comme l'incertitude sur l'aire des pics est en moyenne faible, la maîtrise et la correction des effets de matrice sont concevables. La quantification des éléments avec un écart à la justesse inférieur à 10% est alors envisageable. Les effets de matrice sont corrigés dans un premier temps uniquement par le pic Compton. Puis, ces résultats seront comparés aux résultats obtenus par une nouvelle méthode, combinant les corrections par le pic Compton et le pic Rayleigh, ainsi que les corrections mathématiques établies par Rousseau (fundamental algorithm) [60, 64].

Pour chaque méthode, des courbes d'étalonnage sont établies pour chaque élément puis les concentrations réelles  $C_{\text{entrée}}$  introduites dans PENELOPE sont comparées aux concentrations mesurées  $C_{\text{mesurée}}$ . La qualité des corrections est déterminée à partir de l'écart à la justesse  $(C_{\text{entrée}} - C_{\text{mesurée}})/C_{\text{entrée}}$ .

### II.5.1 Quantification des éléments d'intérêt avec correction par le pic de diffusion Compton

Préalablement à la correction par le pic Compton, l'intensité de ce pic est exprimée en fonction du coefficient d'absorption de chaque solution pour s'assurer de la justesse du modèle de la diffusion inélastique de PENELOPE (figure : 3.18). Le coefficient d'absorption  $\mu$  de la solution s'exprime, comme le prévoit Harvey [58], sous la forme :

$$\mu = \exp(\gamma_0 + \gamma_1 \times \ln I_{\text{Compton}}) \quad (3.14)$$

avec  $\gamma_0$  et  $\gamma_1$  des coefficients de régression respectivement égaux à -12,192 et -1,051, et  $I_{\text{Compton}}$  l'intensité du pic Compton.

Lorsque les effets de matrice sont corrigés par le pic Compton, la concentration  $(C_{\text{mesurée}})_i$  d'un élément  $i$  est égale à :

$$(C_{\text{mesurée}})_i \propto \frac{I_i}{I_{\text{Compton}}} \quad (3.15)$$

avec  $I_i$  l'intensité du pic  $L_\alpha$  de l'élément  $i$  et  $I_{\text{Compton}}$  l'intensité du pic Compton.

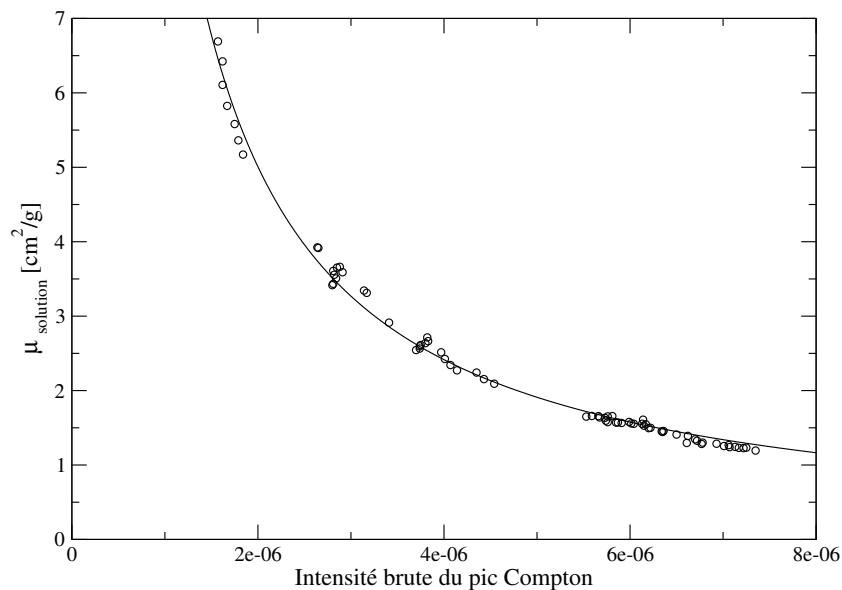


FIGURE 3.18 – Intensité du pic Compton en fonction du coefficient d’absorption de la solution.

La fraction massique de chaque élément  $i$  entrée dans PENELOPE est exprimée en fonction du rapport des intensités brutes  $I_i/I_{Compton}$  mesuré pour établir les courbes d’étalonnage (figure : 3.19).

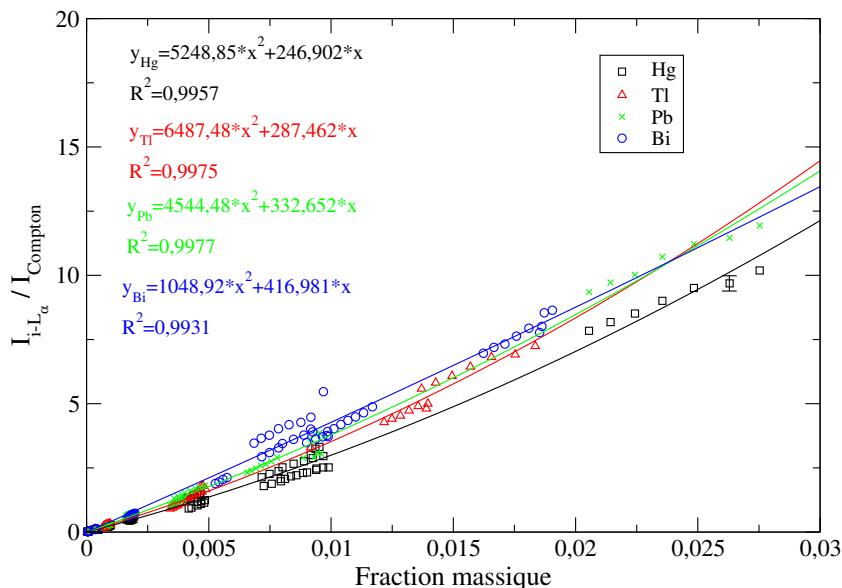


FIGURE 3.19 – Courbe d’étalonnage pour les éléments Hg, Tl, Pb et Bi présents dans une matrice  $\text{HNO}_3$  et HF entre 0 et 60 % - Fraction massique en fonction de  $I_i/I_{Compton}$ .

Les courbes d’étalonnage de chaque élément sont des fonctions non linéaires (fonctions quadratiques) sur ce domaine de concentration, signifiant que les effets de matrice ne sont pas entièrement corrigés. Les coefficients de corrélation sont bons puisqu’ils sont : de 0,9957 pour le Hg, de 0,9975 pour le Tl, de 0,9977 pour le Pb et de 0,9931 pour le Bi.

Pour étudier l’exactitude des résultats et de la justesse des corrections, deux termes sont étudiés pour chaque élément :

1. l’écart à la justesse moyen : qui est la moyenne des écarts à la justesse, entre la concentration réelle entrée dans PENELOPE et la concentration mesurée, des solutions modélisées,
2. l’écart à la justesse maximal : qui est l’écart à la justesse, entre la concentration réelle entrée dans

**CHAPITRE 3 : OPTIMISATION D'UN SPECTROMÈTRE DE FLUORESCENCE X-L PAR MODÉLISATION NUMÉRIQUE : APPLICATION À L'ANALYSE DE SOLUTIONS NON RADIOACTIVES CONTENANT LES ÉLÉMENTS Hg, Tl, Pb ET Bi**

---

PENELOPE et la concentration mesurée, le plus élevé parmi les solutions modélisées.

L'écart relatif à la justesse moyen est supérieur à 10 % pour les 4 éléments d'intérêt (tableau : 3.5).

| Élément                         | Hg   | Tl   | Pb   | Bi   |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| Écart à la justesse moyen [%]   | 10,5 | 10,4 | 11,2 | 13,6 |
| Écart à la justesse maximal [%] | 28,3 | 38,5 | 37,0 | 37,9 |

Tableau 3.5 – Écart à la justesse et écart-type obtenus après correction par le pic Compton

L'écart relatif à la justesse maximal atteint pratiquement 40% pour certains éléments. Ces valeurs ne sont pas acceptables pour le procédé analytique recherché et ont été mesurées sur différent échantillon :

- l'écart à la justesse maximal pour les éléments mercure et thallium correspond à un échantillon contenant un élément différent, le plomb, en forte concentration relative : Hg à 0,05 g/L, Tl à 0,05 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 0,05 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 10 %. L'intensité des pics Hg et Tl est renforcée par la traîne de gauche du pic Pb (figure : 3.20).
- l'écart à la justesse maximal pour les éléments plomb et bismuth correspond à une solution, appelée mix 10, de : Hg à 0,5 g/L, Tl à 0,2 g/L, Pb à 0,3 g/L et de Bi à 0,4 g/L dans une matrice HF à 50%. La concentration mesurée des éléments plomb et bismuth sous-estimée pourrait être due à la forte intensité du pic Compton ( $8,32 \cdot 10^{-6}$ ), en d'autres termes au faible coefficient d'absorption de l'échantillon. Cette méthode pourrait être inadaptée pour des solutions avec un faible coefficient d'absorption.

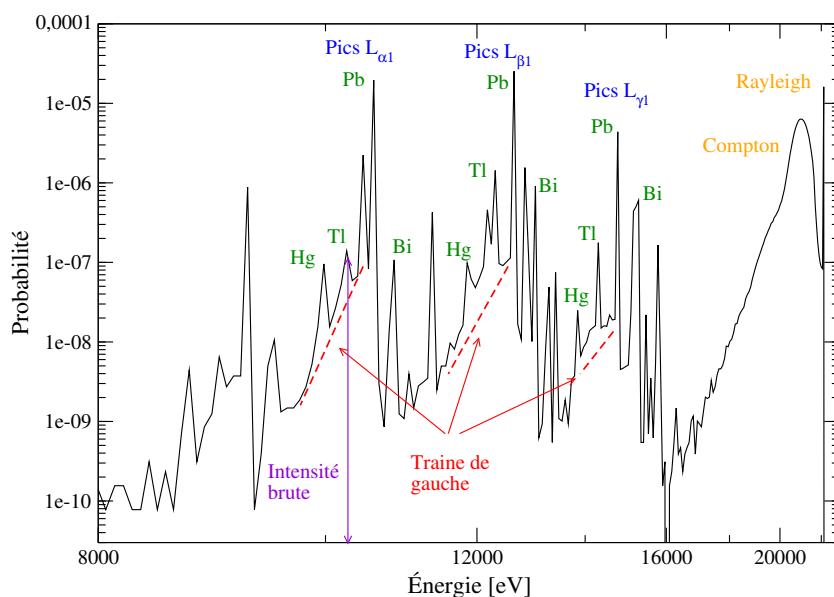


FIGURE 3.20 – Spectre de fluorescence X modélisé d'une solution avec des éléments en fortes concentrations relatives : solution composée de Hg à 0,05 g/L, de Tl à 0,05 g/L, de Pb à 10 g/L et de Bi à 0,05 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 10 %.

L'écart à la justesse, supérieur à 10 % en moyenne, est trop élevé pour que cette méthode soit appliquée à une analyse même en ligne. Dans ces conditions, l'utilisation de la correction par le pic Compton n'est pas suffisante pour quantifier simultanément plusieurs éléments en faible concentration ou en forte concentration relative. Une nouvelle méthode va être maintenant établie pour améliorer l'écart à la justesse.

### II.5.2 Corrections des effets de matrice par les pics de diffusion et par corrections mathématiques

Les corrections mathématiques, établies par Rousseau et présentées dans le chapitre 1, vont être combinées à la correction par le pic Compton pour corriger, en plus des effets d'atténuation de la matrice et des effets d'auto-atténuation, les effets d'absorption et de renforcement entre les éléments interférents en solution. Les effets entre les éléments interférents sont appelés : *effets interéléments*.

L'algorithme fondamental (FA) est adapté, à l'origine, pour les matériaux solides car la concentration de chaque élément doit être connue. Les concentrations des éléments  $C_{Hg}$ ,  $C_{Tl}$ ,  $C_{Pb}$ ,  $C_{Bi}$ , mais également les éléments légers,  $C_H$ ,  $C_O$ ,  $C_N$  en solution nitrique ou  $C_H$ ,  $C_O$ ,  $C_F$  en solution fluorhydrique, doivent être déterminées. Or les rayonnements émis par les éléments de faible numéro atomique, à cause de leur faible énergie et de leur faible rendement de fluorescence, sont absorbés par la matrice. Les pics de fluorescence des éléments légers ne sont pas visibles avec un spectromètre EDXRF. L'algorithme fondamental est par conséquent adapté à notre problématique au moyen de quelques approximations. La teneur globale des éléments légers (H, N, O, F) n'est pas déterminée avec leurs pics de fluorescence<sup>c</sup> mais avec l'intensité du pic Compton.

D'après l'algorithme fondamental, la concentration d'un élément  $i$  en présence d'un rayonnement incident monochromatique est égale à :

$$C_i = R_i \frac{1 + \sum_j \beta_{ij} C_j}{1 + \sum_j \delta_{ij} C_j} \quad (3.16)$$

avec  $\beta_{ij}$  le coefficient d'absorption, et  $\delta_{ij}$  le coefficient de renforcement et  $R_i$  l'intensité du pic de l'élément de l'échantillon divisée par l'intensité du pic de l'élément pur. Le détail de ces coefficients est donné dans la section II.2.5 du chapitre 1. Nous posons également la concentration du liquide égale à :

$$C_{liq} = \sum_i C_{i\text{-légers}} = C_H + C_N + C_O + C_F \quad (3.17)$$

et

$$1 = C_{liq} + C_{Hg} + C_{Tl} + C_{Pb} + C_{Bi} \quad (3.18)$$

Lorsqu'on applique l'algorithme à un échantillon liquide contenant du Hg, du Tl, du Pb et du Bi, l'ensemble des équations est égal à :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{Hg} = R_{Hg} \times \frac{1 + \beta_{HgTl} C_{Tl} + \beta_{HgPb} C_{Pb} + \beta_{HgBi} C_{Bi} + \beta_{Hg\text{-liq}} C_{liq}}{1 + \delta_{HgTl} C_{Tl} + \delta_{HgPb} C_{Pb} + \delta_{HgBi} C_{Bi}} \\ C_{Tl} = R_{Tl} \times \frac{1 + \beta_{TlHg} C_{Hg} + \beta_{TlPb} C_{Pb} + \beta_{TlBi} C_{Bi} + \beta_{Tl\text{-liq}} C_{liq}}{1 + \delta_{TlHg} C_{Hg} + \delta_{TlPb} C_{Pb} + \delta_{TlBi} C_{Bi}} \\ C_{Pb} = R_{Pb} \times \frac{1 + \beta_{PbHg} C_{Hg} + \beta_{PbTl} C_{Tl} + \beta_{PbBi} C_{Bi} + \beta_{Pb\text{-liq}} C_{liq}}{1 + \delta_{PbHg} C_{Hg} + \delta_{PbTl} C_{Tl} + \delta_{PbBi} C_{Bi}} \\ C_{Bi} = R_{Bi} \times \frac{1 + \beta_{BiHg} C_{Hg} + \beta_{BiTl} C_{Tl} + \beta_{BiPb} C_{Pb} + \beta_{Bi\text{-liq}} C_{liq}}{1 + \delta_{BiHg} C_{Hg} + \delta_{BiTl} C_{Tl} + \delta_{BiPb} C_{Pb}} \end{array} \right. \quad (3.19)$$

avec  $\beta_{i\text{-liq}}(\lambda_k) = \frac{\mu^{*\text{liq}}}{\mu^{*i}} - 1 \propto \frac{I_{\text{Compton}}}{\mu^{*i}} - 1$ , d'après Harvey [58] et la figure : 3.18.

Si on suppose que  $\mu_{Hg} \approx \mu_{Tl} \approx \mu_{Pb} \approx \mu_{Bi}$ , nous avons  $\beta_{Hg\text{-liq}} C_{liq} \approx \beta_{Tl\text{-liq}} C_{liq} \approx \beta_{Pb\text{-liq}} C_{liq} \approx \beta_{Bi\text{-liq}} C_{liq}$ .

c. À titre d'information, l'hydrogène (1 électron) et l'hélium (2 électrons), qui sont des éléments de la première ligne du tableau périodique, n'émettent aucune raie de fluorescence X étant donné qu'une seule sous-couche électronique est occupée.

CHAPITRE 3 : OPTIMISATION D'UN SPECTROMÈTRE DE FLUORESCENCE X-L PAR  
MODÉLISATION NUMÉRIQUE : APPLICATION À L'ANALYSE DE SOLUTIONS NON RADIOACTIVES  
CONTENANT LES ÉLÉMENS Hg, Tl, Pb ET Bi

---

L'ensemble des équations approximées est égal à :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{\text{Hg}} \propto I_{\text{Compton}} \times R_{\text{Hg}} \times \frac{1 + \beta_{\text{HgTl}}C_{\text{Tl}} + \beta_{\text{HgPb}}C_{\text{Pb}} + \beta_{\text{HgBi}}C_{\text{Bi}}}{1 + \delta_{\text{HgTl}}C_{\text{Tl}} + \delta_{\text{HgPb}}C_{\text{Pb}} + \delta_{\text{HgBi}}C_{\text{Bi}}} \\ C_{\text{Tl}} \propto I_{\text{Compton}} \times R_{\text{Tl}} \times \frac{1 + \beta_{\text{TlHg}}C_{\text{Hg}} + \beta_{\text{TlPb}}C_{\text{Pb}} + \beta_{\text{TlBi}}C_{\text{Bi}}}{1 + \delta_{\text{TlHg}}C_{\text{Hg}} + \delta_{\text{TlPb}}C_{\text{Pb}} + \delta_{\text{TlBi}}C_{\text{Bi}}} \\ C_{\text{Pb}} \propto I_{\text{Compton}} \times R_{\text{Pb}} \times \frac{1 + \beta_{\text{PbHg}}C_{\text{Hg}} + \beta_{\text{PbTl}}C_{\text{Tl}} + \beta_{\text{PbBi}}C_{\text{Bi}}}{1 + \delta_{\text{PbHg}}C_{\text{Hg}} + \delta_{\text{PbTl}}C_{\text{Tl}} + \delta_{\text{PbBi}}C_{\text{Bi}}} \\ C_{\text{Bi}} \propto I_{\text{Compton}} \times R_{\text{Bi}} \times \frac{1 + \beta_{\text{BiHg}}C_{\text{Hg}} + \beta_{\text{BiTl}}C_{\text{Tl}} + \beta_{\text{BiPb}}C_{\text{Pb}}}{1 + \delta_{\text{BiHg}}C_{\text{Hg}} + \delta_{\text{BiTl}}C_{\text{Tl}} + \delta_{\text{BiPb}}C_{\text{Pb}}} \end{array} \right. \quad (3.20)$$

donc

$$(C_{\text{mesurée}})_i \propto I_{\text{Compton}} \times C(\text{FA})_i \quad (3.21)$$

Les pics de diffusion Rayleigh et Compton donnent des informations importantes sur l'échantillon comme la densité des électrons  $\delta_e$ , la densité physique  $\delta$ , et le numéro atomique moyen  $Z$ . Le nombre de photons Compton dépend de la densité des électrons des éléments de faible numéro atomique, alors que le rayonnement Rayleigh diffuse sur l'ensemble des atomes. Le rapport de l'intensité Rayleigh sur l'intensité Compton est proportionnel à la densité des électrons des éléments d'intérêt. La concentration corrigée ( $C_{\text{mesurée}})_i$  de l'élément  $i$  est égale à :

$$(C_{\text{mesurée}})_i = C(\text{FA})_i \times \frac{I_{\text{Rayleigh}}}{I_{\text{Compton}}} \quad (3.22)$$

avec  $C(\text{FA})_i$  la concentration de l'élément  $i$  de l'algorithme fondamental (restreint aux éléments lourds non radioactifs),  $I_{\text{Rayleigh}}$  l'intensité du pic Rayleigh et  $I_{\text{Compton}}$  l'intensité du pic Compton.

L'algorithme fondamental (FA) est transcrit dans un programme informatique en FORTRAN 90 pour résoudre les équations par itération, et calculer la concentration des éléments lourds  $C(\text{FA})_i$  et les incertitudes associées. Ce programme utilise directement les données du fichier résultat de PENELOPE, à savoir : les énergies, les probabilités de détection d'un photon et les incertitudes. Les coefficients  $\beta_{ij}$  et  $\delta_{ij}$  sont calculés à partir des sections efficaces, du rendement de fluorescence  $\omega_i$ , du rapport des discontinuités d'absorption  $r_j$  issues des bases de données du Los Alamos National Laboratory.

La fraction massique réelle de l'élément  $i$  (valeur d'entrée dans PENELOPE) est exprimée en fonction de  $C(\text{FA})_i \times I_{\text{Rayleigh}}/I_{\text{Compton}}$  (figure : 3.21). Cette méthode de correction permet d'obtenir des droites d'étalonnage, contrairement à ce qui avait été obtenu avec la correction par le pic Compton (figure : 3.19). Ces régressions linéaires sont très proches pour les quatre éléments Hg, Tl, Pb et Bi, et ce quelle que soit la concentration de l'acide nitrique ou de l'acide fluorhydrique (0 à 60 %).

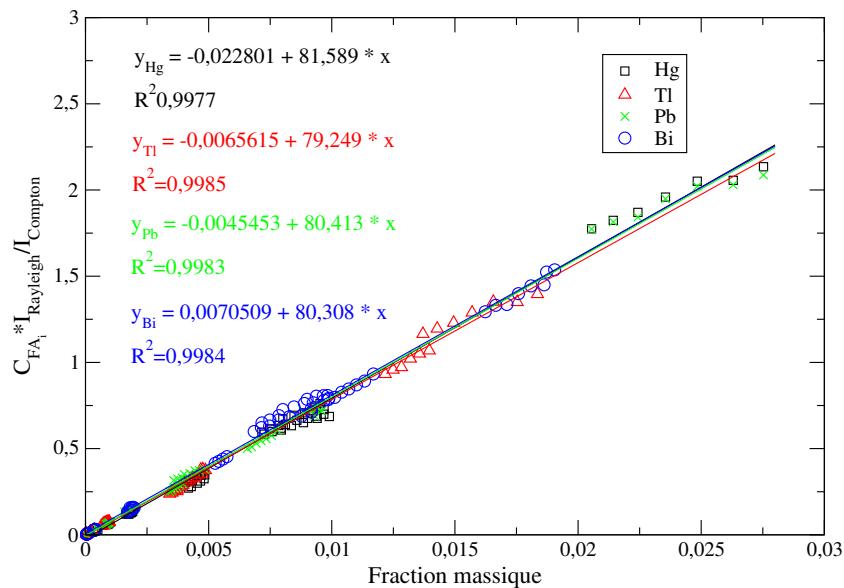


FIGURE 3.21 – Droite d'étalonnage pour les éléments Hg, Tl, Pb et Bi dans une matrice d'acide  $\text{HNO}_3$  ou HF entre 0 et 60 % - Fraction massique en fonction de  $C_{\text{FA}} \times I_{\text{Rayleigh}}/I_{\text{Compton}}$ .

En outre, l'écart à la justesse moyen est inférieur à 5 % pour les éléments plomb et bismuth et inférieur à 10 % pour les éléments mercure et thallium (tableau : 3.6). L'écart à la justesse est donc en moyenne, plus faible pour les 4 éléments avec cette nouvelle méthode de correction. L'écart à la justesse maximal diminue également pour les éléments plomb et bismuth puisqu'il est d'environ 10 %. Les effets de matrice sont donc davantage corrigés pour ces deux éléments. Par rapport aux résultats de la correction par le pic Compton, si l'écart à la justesse maximal diminue trois fois pour les éléments plomb et bismuth, il reste sensiblement le même pour les éléments mercure et thallium. Ceci est dû à l'effet de la traîne de gauche non corrigée. Pour corriger ces effets de traîne, nous prendrons en compte, dans la partie expérimentale, l'aire nette du pic (soustraction du bruit de fond), et non l'intensité brute prise jusqu'à maintenant.

| Élément                         | Hg   | Tl   | Pb   | Bi   |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| Écart à la justesse moyen (%)   | 9,0  | 8,3  | 4,6  | 4,1  |
| Écart à la justesse maximal (%) | 25,7 | 37,6 | 12,0 | 10,6 |

Tableau 3.6 – Écart à la justesse des concentrations après correction FA + pics Compton/Rayleigh.

Étudions l'évolution des écarts à la justesse des quatre solutions quadri-élémentaires, mix 1 à mix 4 citées page 83, ayant une fraction massique en bismuth quasi identique ainsi que l'échantillon mix 10 ayant une matrice d'acide fluorhydrique, cité page 88.

L'écart à la justesse de la concentration de l'élément bismuth diminue pour les échantillons (mix 1 à mix 4) avec cette nouvelle méthode et est dorénavant inférieur à 10 % (tableau : 3.7). Les effets de matrice de l'échantillon mix 10, responsables d'un écart à la justesse maximal de plus de 30 % pour les éléments Pb et Bi avec la correction par le pic Compton, sont à présent corrigés puisque l'écart à la justesse est dorénavant de 4 %.

**CHAPITRE 3 : OPTIMISATION D'UN SPECTROMÈTRE DE FLUORESCENCE X-L PAR  
MODÉLISATION NUMÉRIQUE : APPLICATION À L'ANALYSE DE SOLUTIONS NON RADIOACTIVES  
CONTENANT LES ÉLÉMENTS Hg, Tl, Pb ET Bi**

---

| Référence | $C_{\text{entrée}} (\times 10^{-3})$ | Après PENELOPE       |                      |                       | Après correction Compton              |                         | Après nouvelle méthode |                                       |                         |
|-----------|--------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
|           |                                      | $I_{\text{Bi}}$      | $I_{\text{Compton}}$ | $I_{\text{Rayleigh}}$ | $C_{\text{mesurée}} (\times 10^{-3})$ | Écart à la justesse (%) | $C(\text{FA})$         | $C_{\text{mesurée}} (\times 10^{-3})$ | Écart à la justesse (%) |
| mix 1     | 9,24                                 | $1,55 \cdot 10^{-5}$ | $3,98 \cdot 10^{-6}$ | $1,45 \cdot 10^{-5}$  | 9,16                                  | -0,99                   | 0,209                  | 9,45                                  | 2,05                    |
| mix 2     | 9,00                                 | $2,04 \cdot 10^{-5}$ | $5,85 \cdot 10^{-6}$ | $1,63 \cdot 10^{-5}$  | 8,19                                  | -9,01                   | 0,282                  | 9,77                                  | 8,53                    |
| mix 3     | 9,17                                 | $7,01 \cdot 10^{-6}$ | $1,57 \cdot 10^{-6}$ | $1,21 \cdot 10^{-5}$  | 10,5                                  | 14,00                   | 0,091                  | 8,73                                  | -4,88                   |
| mix 4     | 9,16                                 | $1,22 \cdot 10^{-5}$ | $3,03 \cdot 10^{-6}$ | $1,36 \cdot 10^{-5}$  | 9,41                                  | 2,59                    | 0,162                  | 8,99                                  | -1,95                   |
| mix 10    | 0,344                                | $8,67 \cdot 10^{-7}$ | $8,32 \cdot 10^{-6}$ | $1,859 \cdot 10^{-5}$ | 0,250                                 | -37,89                  | 0,012                  | 0,331                                 | -4,01                   |

Tableau 3.7 – Évolution des valeurs de l'élément Bi pour 5 échantillons composés de Hg, Tl, Pb et Bi après PENELOPE, correction Compton et nouvelle méthode.

Cette nouvelle méthode, qui combine la correction par le pic Compton et l'algorithme fondamental, corrige les effets de matrice pour des échantillons multiélémentaires Hg, Tl, Pb et Bi en fortes concentrations dans une matrice d'acide nitrique ou dans une matrice d'acide fluorhydrique avec une bonne précision, car l'écart à la justesse moyen est inférieur à 10 %. L'écart à la justesse maximal de la concentration du plomb, simulant du plutonium, est divisé par trois, ce qui indique que le plutonium pourrait être quantifié avec un écart à la justesse inférieur à 12 % sous réserve que l'échantillon soit excité par un rayonnement monochromatique Ag-K $\alpha$ . Dans un premier temps, nous procéderons expérimentalement à la quantification de ces éléments non radioactifs par la quantification par le pic Compton. Puis, si l'incertitude globale expérimentale (concentration des éléments, stabilité des instruments, intensité des pics d'intérêt) est faible (<5 %), les corrections mathématiques seront mises en œuvre. Sinon, seule la correction par le pic Compton sera utilisée.

### III Conception de 3 configurations

En exploitant les éléments apportés par la recherche bibliographique (chapitre : 1) et les résultats précédents avec un rayonnement incident parfaitement monochromatique, le spectromètre de fluorescence X-L fait l'objet, d'un développement par simulation numérique, pour concevoir diverses configurations compatibles avec le prototype, en vue d'émettre un rayonnement monochromatique intense dont l'énergie est supérieure à l'énergie de liaison des sous-couches électroniques des éléments d'intérêt (tableau : 3.8), et en vue de corriger les effets de matrice avec le pic Compton.

| Énergie de liaison [keV] | $^{80}\text{Hg}$ | $^{81}\text{Tl}$ | $^{82}\text{Pb}$ | $^{83}\text{Bi}$ | $^{238}_{92}\text{U}$ | $^{237}_{93}\text{Np}$ | $^{239}_{94}\text{Pu}$ | $^{241}_{95}\text{Am}$ |
|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| L1                       | 14,85            | 15,35            | 15,86            | 16,39            | 21,76                 | 22,43                  | 23,11                  | 23,81                  |
| L2                       | 14,21            | 14,70            | 15,20            | 15,71            | 20,95                 | 21,60                  | 22,26                  | 22,94                  |
| L3                       | 12,29            | 12,66            | 13,04            | 13,42            | 17,17                 | 17,61                  | 18,06                  | 18,51                  |

Tableau 3.8 – Énergie de liaison des sous-couches électroniques L1, L2 et L3 des éléments d'intérêt [1].

La stratégie adoptée consiste à développer en quelques mois (première année de la thèse) des configurations très différentes soumises aux interactions matières et rayonnements décrites précédemment, à les étudier, à optimiser les paramètres les plus complexes et influents (tableau : 3.9) et à déterminer les propriétés et les performances de ces configurations sur des solutions d'acide nitrique non radioactives de mercure, de thallium, de plomb et de bismuth. L'intensité de ces pics L de fluorescence devra être maximale par rayon incident pour :

- négliger le plus possible, en fin de thèse, les effets de conversion interne des radioéléments uranium et plutonium,
- minimiser le temps d'acquisition d'une mesure.

L'intensité des pics de diffusion devra aussi être maximale pour mesurer l'atténuation de la solution.

|                               | Paramètres  | Optimisation par simulation numérique | Optimisation par l'expérience |
|-------------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------------|
| Générateur X                  | Composition de l'anti-cathode du générateur X   |                                       |                               |
|                               | Tension du générateur X   |                                       |                               |
|                               | Intensité du générateur X   |                                       |                               |
|                               | Ouverture du faisceau d'émission du générateur X  |                                       |                               |
| Configuration du spectromètre | Dispositif pour transformer le rayonnement - Utilisation d'un filtre ou d'une cible secondaire (composition, épaisseur, diamètre) |                                       |                               |
|                               | Configuration géométrique (angle et positions des instruments)  |                                       |                               |
| Échantillon                   | Composition et épaisseur du flacon de l'échantillon   |                                       |                               |
|                               | Volume de l'échantillon   |                                       |                               |
| DéTECTEUR à rayons X          | Caractéristique du détecteur (surface, résolution, S/B, traîne)   |                                       |                               |
|                               | Diamètre du collimateur du détecteur  |                                       |                               |

Tableau 3.9 – Optimisation des paramètres du spectromètre par simulation numérique et/ou par expérimentation.

Les configurations issues de ces calculs permettront, à la fin de ce chapitre, de révéler la configuration la plus adaptée pour quantifier les éléments thallium et bismuth entre 20 mg/L et 20 g/L dans une matrice d'acide nitrique. Ces configurations seront ensuite validées expérimentalement dans le chapitre suivant au moyen du spectromètre prototype avec des solutions d'acide nitrique contenant des éléments non radioactifs et non CMR thallium et bismuth.

### III.1 Production d'un rayonnement monochromatique

Le rayonnement polychromatique du générateur X est transformé en rayonnement quasi monochromatique afin de discerner le pic Compton du pic Rayleigh et du bruit de fond, diminuer la limite de détection pour ainsi quantifier les éléments d'intérêt entre 20 mg/L et une vingtaine de grammes par litre.

Les systèmes couramment utilisés en laboratoire pour obtenir un rayonnement X quasi monochromatique à partir du rayonnement polychromatique d'un générateur à rayons X, sont :

1. les filtres  $\beta$ ,
2. les cibles secondaires,
3. les monochromateurs.

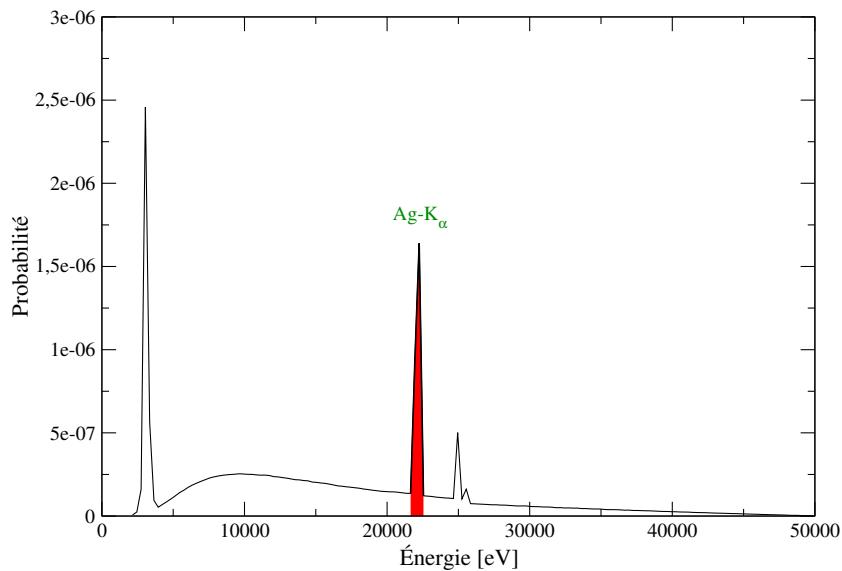


FIGURE 3.22 – Rapport monochromatique du spectre d'émission du générateur X - acquisition sur 160 canaux.

Les techniques *avec filtre* et *avec cible secondaire*, a priori simples à mettre en place, peu onéreuses et robustes, sont envisagées pour obtenir un rayonnement de diffusion inférieur à 20 keV et un rayonnement de fluorescence de forte intensité. La mise en place d'un monochromateur, qui peut être très volumineux, délicat à régler et onéreux, requiert un générateur X de grande puissance<sup>d</sup>. Or nous souhaitons un spectromètre d'analyse simple à régler, autonome et peu volumineux pour l'installer au plus près d'un procédé nucléaire dans une enceinte étanche et confinée (boîte à gants). Nous ne retiendrons donc pas l'option «*Monochromateur*».

d. Les spectromètres installés au CEA Marcoule et à AREVA La Hague disposent d'un monochromateur de graphite (réflecteur de Bragg) et d'un générateur X de 3000 watts.

### III.2 Configuration 1 avec un filtre

La première configuration est conçue avec un filtre à l'image de la configuration du spectromètre de la requalification (chapitre 2). Dans un premier temps, l'objectif de la simulation de cette première configuration est de déterminer : la composition du filtre, l'épaisseur optimale du filtre pour émettre un rayonnement quasi monochromatique. Dans un second temps, la configuration est optimisée pour mesurer le pic de diffusion Compton et augmenter l'intensité des pics L de fluorescence X.

#### III.2.1 Évolution du rapport monochromatique en fonction de l'épaisseur de divers filtres

Pour escompter produire un rayonnement monochromatique incident d'environ 20 keV (tableau : 3.10) et supérieur aux potentiels d'ionisation des éléments d'intérêt (tableau : 3.8 page 93) et mesurer un rayonnement de diffusion Compton inférieur à 20 keV, des filtres monoélémentaires d'aluminium, de zirconium, de ruthénium et d'argent de différentes épaisseurs sont modélisés.

| Élément  | $^{39}\text{Y}$ | $^{40}\text{Zr}$ | $^{41}\text{Nb}$ | $^{42}\text{Mo}$ | $^{43}\text{Tc}$ | $^{44}\text{Ru}$ | $^{45}\text{Rh}$ | $^{46}\text{Pd}$ | $^{47}\text{Ag}$ |
|--|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Énergie de la raie $\text{K}_{\alpha_1}$ [keV] | 14,95           | 15,77            | 16,61            | 17,48            | 18,37            | 19,28            | 20,22            | 21,17            | 22,16            |

Tableau 3.10 – Élément ayant une raie de fluorescence  $\text{K}_{\alpha_1}$  à une énergie de l'ordre de 20 keV.

Le rapport monochromatique R, correspondant à l'aire sous le pic d'intérêt (par exemple  $\text{Ag} - \text{K}_\alpha$  ou  $\text{Ru} - \text{K}_\alpha$ ) divisée par l'aire sous le spectre incident (figure : 3.22), est maximisé selon la composition du filtre mais aussi en fonction de son épaisseur.

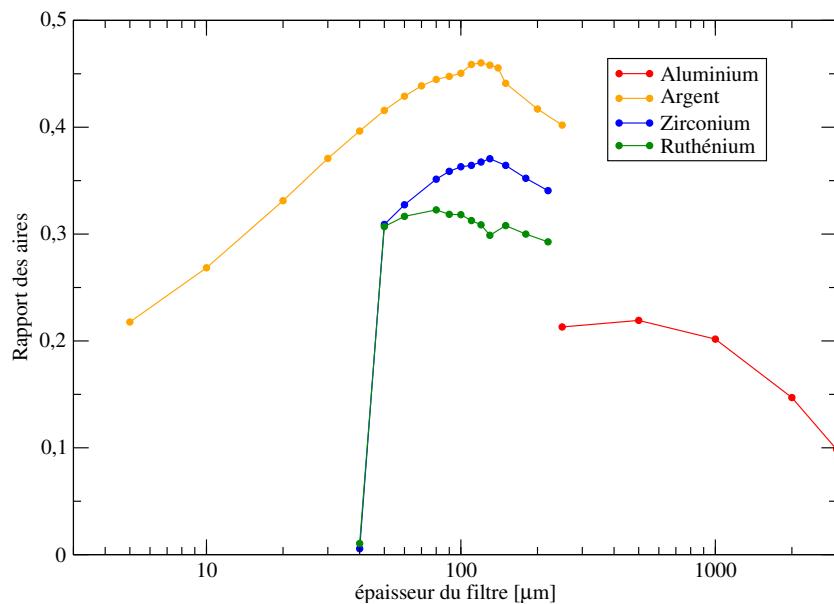


FIGURE 3.23 – Évolution du rapport monochromatique en fonction de l'épaisseur du filtre.

Le rapport R pour les éléments aluminium ( $Z=13$ ), zirconium ( $Z=40$ ), ruthénium ( $Z=44$ ) et argent ( $Z=47$ ) passe, pour chacun d'entre eux, par un maximum (figure : 3.23). Les rapports monochromatiques maximaux sont donnés dans le tableau 3.11.

| Configuration du spectromètre | Épaisseur optimale [ $\mu\text{m}$ ] | Rapport monochromatique [%] |
|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| Générateur X uniquement       |                                      | 11,8                        |
| Filtre Al                     | 500                                  | 21,9                        |
| Filtre Zr                     | 130                                  | 37                          |
| Filtre Ru                     | 80-100                               | 31                          |
| Filtre Ag                     | 120                                  | 45                          |

Tableau 3.11 – Rapport monochromatique maximal après optimisation de l'épaisseur du filtre d'aluminium, de zirconium, de ruthénium et d'argent.

Le rapport R maximal de 45 %, parmi les éléments étudiés, correspond à l'emploi d'un filtre en argent avec une épaisseur de 120  $\mu\text{m}$ . Pour un filtre en ruthénium, l'épaisseur optimale est de 100  $\mu\text{m}$ . Ce filtre joue également le rôle de source secondaire du fait de la présence du pic  $\text{Ru} - \text{K}_\alpha$  (19,28 keV). Le rapport monochromatique du pic  $\text{Ru} - \text{K}_\alpha$ , plus faible, est de 31% mais ce rapport reste intéressant. Pour ces deux filtres, l'intensité du bruit de fond émise par le spectre X est plus faible pour les énergies inférieures au pic  $\text{K}_\alpha$  et supérieures au pic  $\text{K}_\beta$  (figure : 3.24).

Le filtre le moins adapté, parmi ces éléments, est l'aluminium en raison d'un rapport monochromatique faible, de 21,9%. Ce rapport  $R_{max}$  de l'aluminium ( $Z=13$ ) correspond à une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$ . Le fond continu du générateur X est diminué avec un filtre en aluminium - seulement - aux basses énergies car la section efficace est plus élevée aux faibles énergies (5-10 keV) qu'aux fortes énergies ( $> 25$  keV) (figure : 3.24).

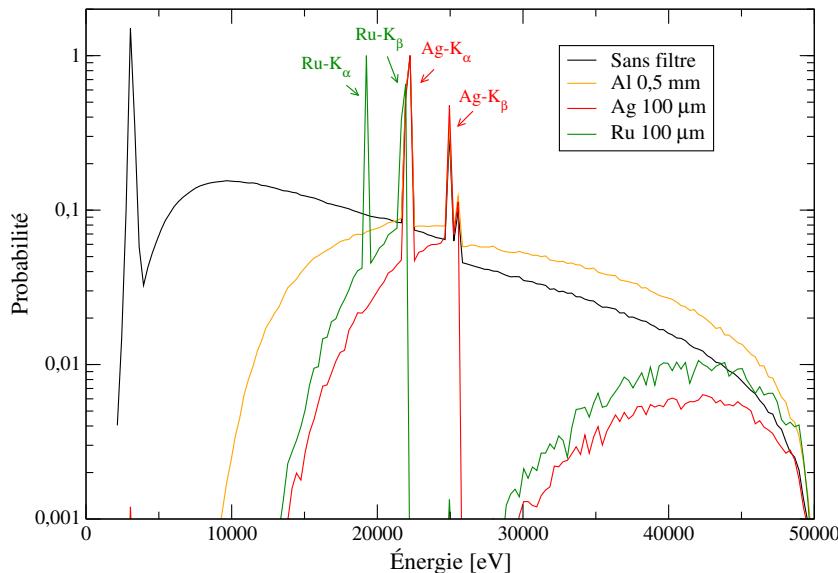


FIGURE 3.24 – Évolution du spectre X émis, acquis sur 160 canaux, sans filtre et aux épaisseurs optimales des filtres : Al, Ag et Ru.

### III.2.2 Conception et optimisation de la configuration 1

La première configuration conçue avec un filtre est composée (figure : 3.25) :

- d'un détecteur de silicium de 5 mm de diamètre, situé à 1 mm de la surface de l'échantillon, pouvant s'orienter entre 0 et 135° (90° pour le dispositif expérimental),
- d'un échantillon cylindrique de diamètre 1 cm et de hauteur 3 cm contenant la solution,
- d'un flacon cylindrique, de maintien de l'échantillon, en polypropylène (PE) d'une épaisseur 1 mm.

Le filtre est disposé à 1 mm de la surface du flacon. Le faisceau de rayons X incidents polychromatique est positionné à 2 mm de la surface du flacon et est émis avec un angle de  $3^\circ$  d'ouverture.

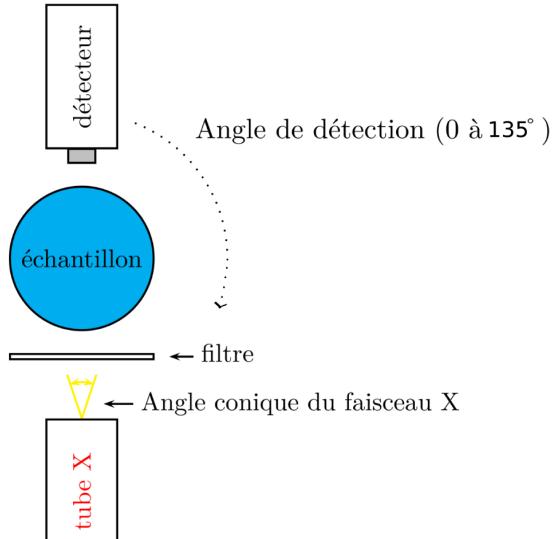


FIGURE 3.25 – Schéma du spectromètre X employant un filtre  $\beta$

Les premières simulations ont modélisé le spectre de fluorescence X d'une solution de Hg à 0,05 g/L, de Tl à 0,05 g/L, de Pb à 10 g/L et de Bi à 0,05 g/L dans  $\text{HNO}_3$  à 10%, avec  $5 \cdot 10^8$  histoires, avec un filtre en argent d'une épaisseur de 120  $\mu\text{m}$ . Les détecteurs sont positionnés successivement à  $45^\circ$ , à  $90^\circ$  puis à  $135^\circ$ .

Le pic Compton est convolué avec le pic Rayleigh lorsque le détecteur est positionné à  $45^\circ$  (figure : 3.26). Au-delà de  $90^\circ$ , le pic Compton est de plus en plus visible ( $\sim 21$  keV) mais non mesurable avec notre détecteur SDD expérimental puisque l'énergie maximale détectable est de 20 keV. La correction des effets de matrice avec le pic Compton n'est alors pas possible avec un filtre en argent.

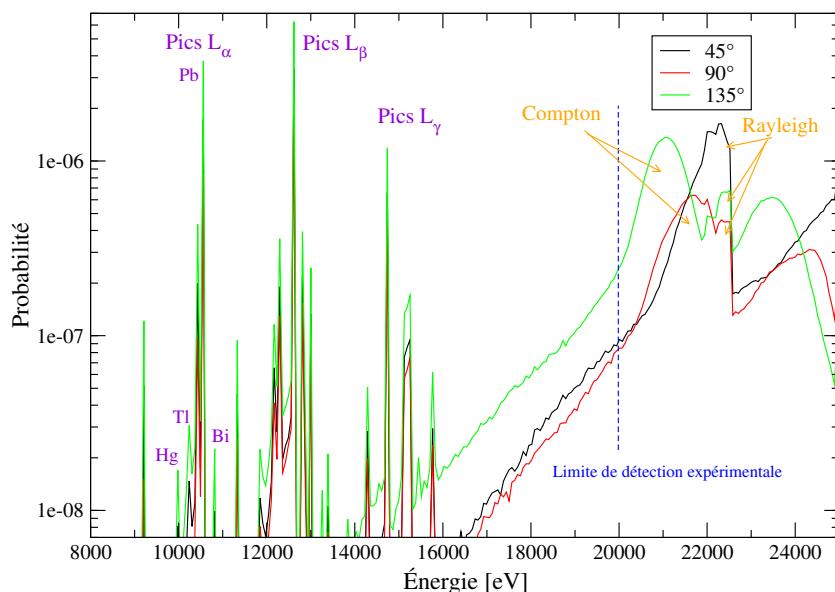


FIGURE 3.26 – Spectres XRF d'une solution de Hg à 0,05 g/L, Tl à 0,05 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 0,05 g/L dans  $\text{HNO}_3$  10% avec un rayonnement incident filtré par un filtre en argent de 100  $\mu\text{m}$  en fonction de la position angulaire du détecteur.

Remplaçons ainsi le filtre en argent par un filtre, qui joue le rôle de source secondaire, émettant un rayonnement de fluorescence  $K_{\alpha}$  juste en dessous de 20 keV (tableau : 3.10), c'est-à-dire par un filtre de ruthénium de 100  $\mu\text{m}$  ( $\text{Ru}-K_{\alpha_1}$  à 19,28 keV). Les pics de diffusion Compton et Rayleigh sont visibles et sont légèrement dissociés lorsque le détecteur est orienté à 90°. Dans ces conditions, l'intensité des pics L des éléments Hg, Tl, Pb et Bi est 15% plus élevée avec un filtre en ruthénium qu'avec un filtre en argent. Les pics de diffusion Compton et Rayleigh sont davantage dissociés pour une position angulaire du détecteur de 135° (figure : 3.27). Bien que dissociée du pic Rayleigh, l'intensité du pic Compton est plus faible. Au vu de ces résultats, la position angulaire du détecteur la plus adaptée est 135°.

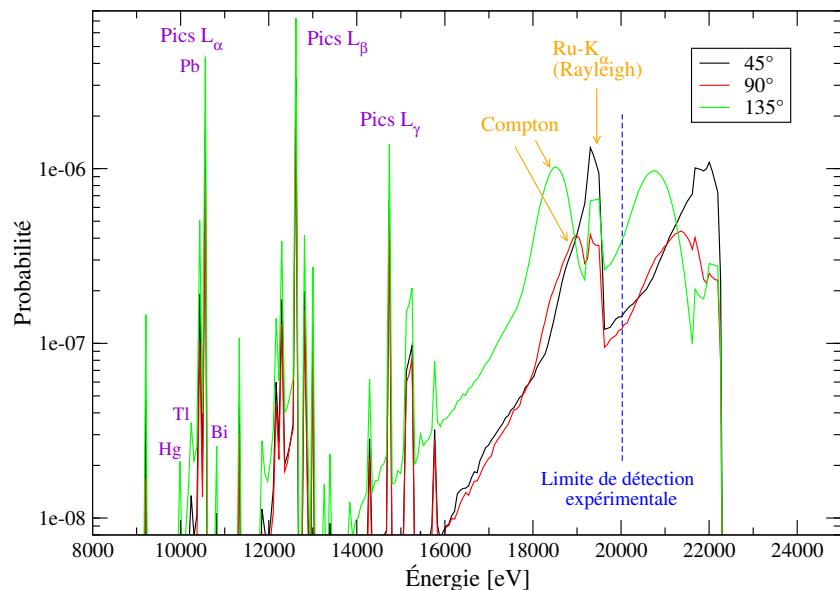


FIGURE 3.27 – Spectres XRF d'une solution de Hg à 0,05 g/L, Tl à 0,05 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 0,05 g/L dans  $\text{HNO}_3$  10% avec un rayonnement incident filtré par un filtre en ruthénium de 100  $\mu\text{m}$  en fonction de la position angulaire du détecteur.

Néanmoins, pour comprendre cette baisse d'intensité du pic Compton avec un filtre en ruthénium, un filtre émettant un rayonnement de fluorescence  $K_{\alpha}$  juste au-dessus des potentiels d'ionisation des éléments Hg, Tl, Pb et Bi va être testé (tableaux : 3.8 page 93). L'élément choisi est le zirconium (raie  $K_{\alpha_1}$  à 15,77 keV) et son épaisseur est prise égale à 130  $\mu\text{m}$  pour modéliser l'évolution du pic Compton avec l'angle de détection et pour différentes concentrations en analytes.

Le pic Compton n'est pas visible avec un détecteur à 45°, ni à 90°, et ce quel que soit l'échantillon (figures : 3.28, 3.29). A 15 keV, la section efficace Compton est beaucoup trop faible. L'énergie du rayonnement  $K_{\alpha_1}$  émis par le filtre doit donc être supérieure pour visualiser avec cette configuration le pic Compton lors de l'analyse d'échantillons de Hg, Tl, Pb et Bi.

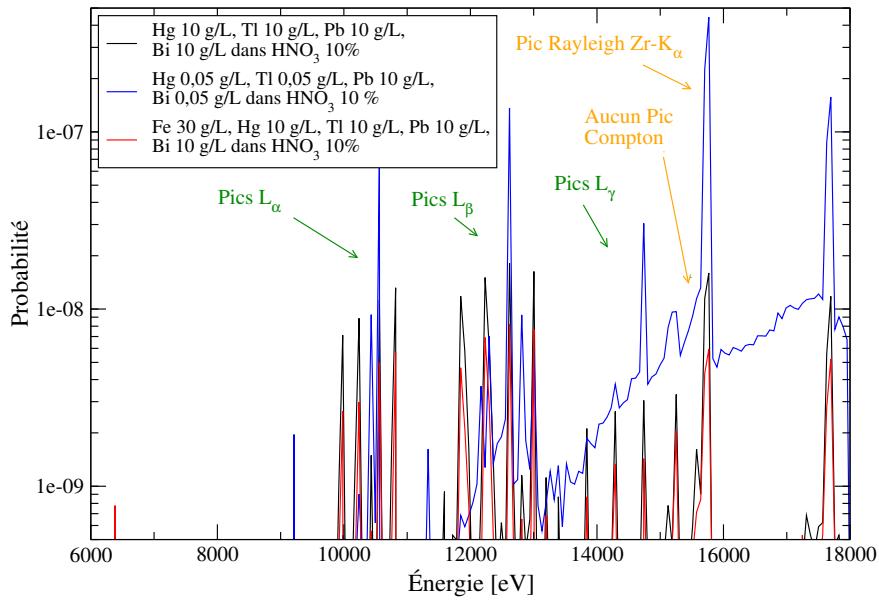


FIGURE 3.28 – Absence du pic Compton pour un détecteur à 45 °

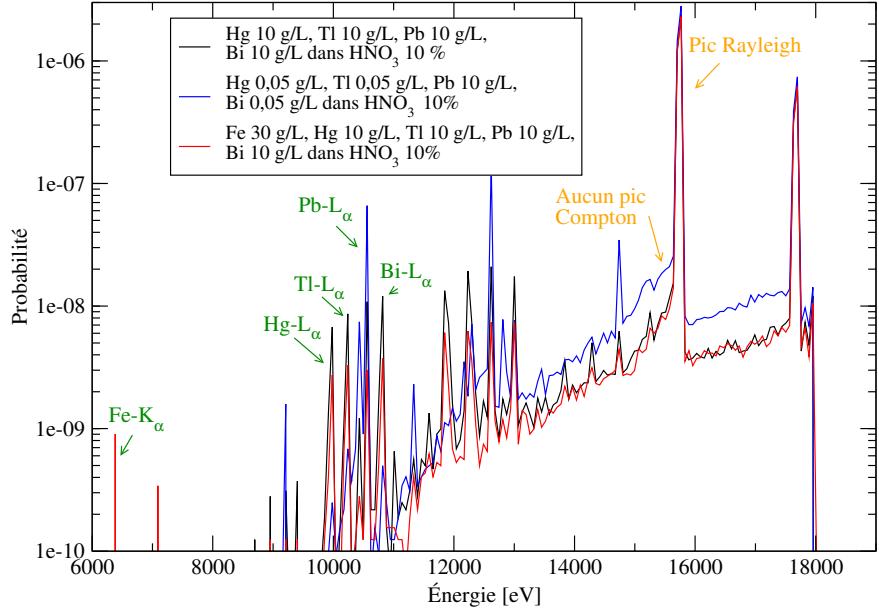


FIGURE 3.29 – Absence du pic Compton pour un détecteur à 90 °

La première configuration a ensuite été affinée (figure : 3.30), elle est composée :

- d'un générateur X (structure en couleur bleue)
- d'un flacon de 1 cm de diamètre, avec une paroi en PE d'épaisseur 1 mm, contenant une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 10 g/L.
- d'un support collimateur identique au cône expérimental en étain (couleur verte),
- du collimateur expérimental en étain de 700 µm de diamètre, disposé à 1 mm de la surface du flacon,
- d'un filtre en ruthénium d'une épaisseur de 100 µm (couleur violette),
- et de trois détecteurs en silicium, d'un diamètre de 4 mm, à 1 mm de la surface de l'échantillon, respectivement : à 0°, 45° et 90° (couleur rose).

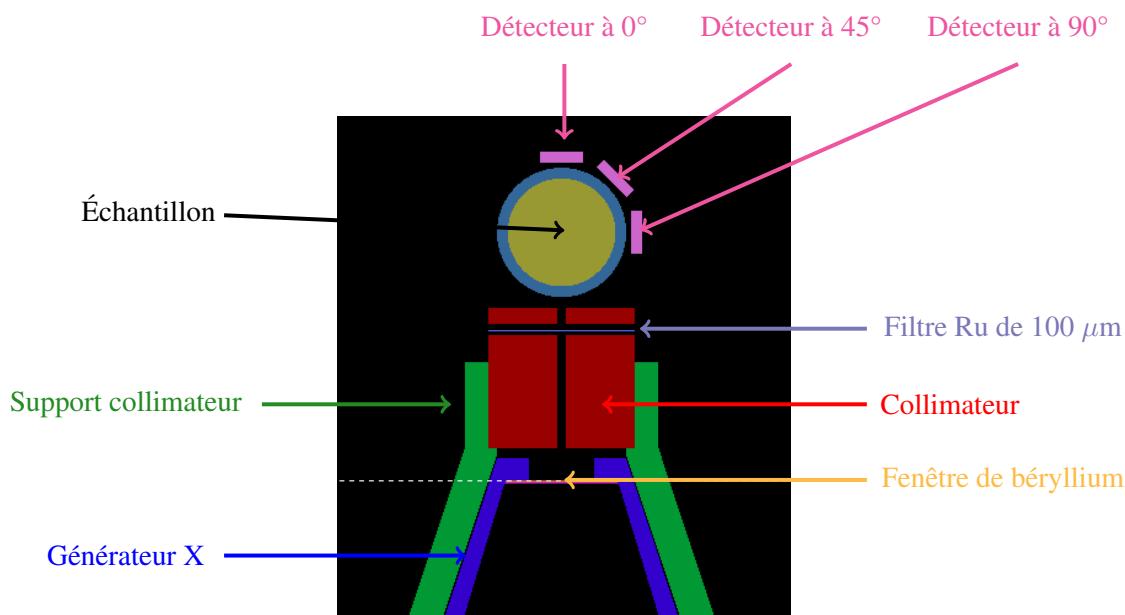


FIGURE 3.30 – Construction de la configuration 1 affinée.

La source de photons X polychromatique est positionnée à la surface de la fenêtre de beryllium (*i.e.* en sortie du générateur X).

Malgré un nombre d'histoires de photons élevé modélisé ( $1.10^9$ ), les spectres acquis par les trois détecteurs à  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$  sont de piètre qualité ; le système affiné réel, avec un collimateur de 0,7 mm de diamètre, est trop compliqué pour être étudié par simulation et le nombre de photons de fluorescence mesuré est trop faible au final ( $< 10^{-12}$ ) et l'incertitude du même ordre de grandeur (tableau : 3.12).

| Position angulaire du détecteur | Intensité Hg-L <sub>α</sub> | Incertitude Hg-L <sub>α</sub> |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| $0^\circ$                       | $7,45 \cdot 10^{-12}$       | $8,45 \cdot 10^{-12}$         |
| $45^\circ$                      | $1,06 \cdot 10^{-12}$       | $3,19 \cdot 10^{-12}$         |
| $90^\circ$                      | $1,00 \cdot 10^{-35}$       | $1,00 \cdot 10^{-35}$         |

Tableau 3.12 – Intensité et incertitude du pic Hg-L<sub>α</sub> d'une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans HNO<sub>3</sub> 10% en fonction de la position angulaire du détecteur avec la configuration 1 affinée.

Étant dans l'impossibilité d'obtenir des résultats exploitables avec la configuration 1 affinée, nous ne pouvons pas optimiser par simulation numérique le diamètre du collimateur, le volume de l'échantillon, la composition et l'épaisseur du flacon. Nous ne pouvons alors qu'utiliser les résultats obtenus par modélisation de la configuration 1 basique.

Le pic Compton ne pourra être mesuré expérimentalement que si :

- le spectromètre prototype est modifié afin de positionner le détecteur à  $135^\circ$  (limité actuellement à  $90^\circ$ ),
- le rayonnement monochromatique est inférieur à 20 keV, mais d'énergie suffisamment élevée, et différente du potentiel d'ionisation des sous-couches L1, L2 et L3 des éléments présents dans l'échantillon ( $> 4\text{-}5$  keV).

Au vu des résultats de la configuration 1 optimisée par modélisation, il est préconisé d'utiliser un filtre de ruthénium de 100  $\mu\text{m}$  et une position angulaire du détecteur de  $135^\circ$ .

### III.3 Configuration 2 avec une cible secondaire en sortie du générateur X

Pour dissocier davantage les pics de diffusion Compton et Rayleigh et mesurer ces deux pics en dessous de 20 keV, une deuxième configuration compatible avec le spectromètre prototype est conçue et optimisée par modélisation numérique avec une cible secondaire en ruthénium disposée en sortie du générateur X.

#### III.3.1 Évolution du rapport monochromatique

Une cible secondaire en ruthénium d'épaisseur 0,5 cm et disposée à 0,7 cm du générateur X et du détecteur, va être étudiée (figure : 3.31).

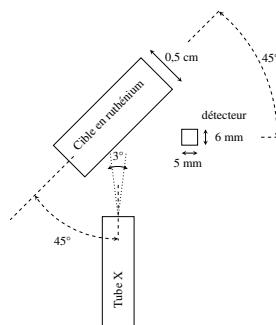


FIGURE 3.31 – Dispositif pour évaluer le rapport monochromatique de la cible en ruthénium.

Lorsque la cible secondaire de ruthénium est irradiée par le rayonnement polychromatique du générateur X (figure : 3.5 page 78), la cible émet non seulement un rayonnement de fluorescence, propre à l'élément de la cible, Ru-K<sub>α</sub> (19,28 keV) et Ru-K<sub>β</sub> (21,65 keV) mais aussi un bremsstrahlung très faible pour les énergies inférieures au pic K<sub>α</sub> et supérieures au pic K<sub>β</sub> (figure : 3.32). En effet, pour un photon émis X Ru-K<sub>α</sub>, la probabilité de mesurer un photon X à une énergie comprise entre 10 et 20 keV est de 0,2%. Sans cible et sans filtre (irradiation directe), la probabilité est plus élevée et de l'ordre de 10%. Comme le rapport monochromatique de la cible ruthénium est de 71,4 % (tableau : 3.13), l'utilisation d'une cible secondaire augmente donc le rapport R monoénergétique de la source et réduit la transmission du fond continu (bremsstrahlung ou background) du générateur X ; le rayonnement émis par la cible peut alors être qualifié de quasi monochromatique.

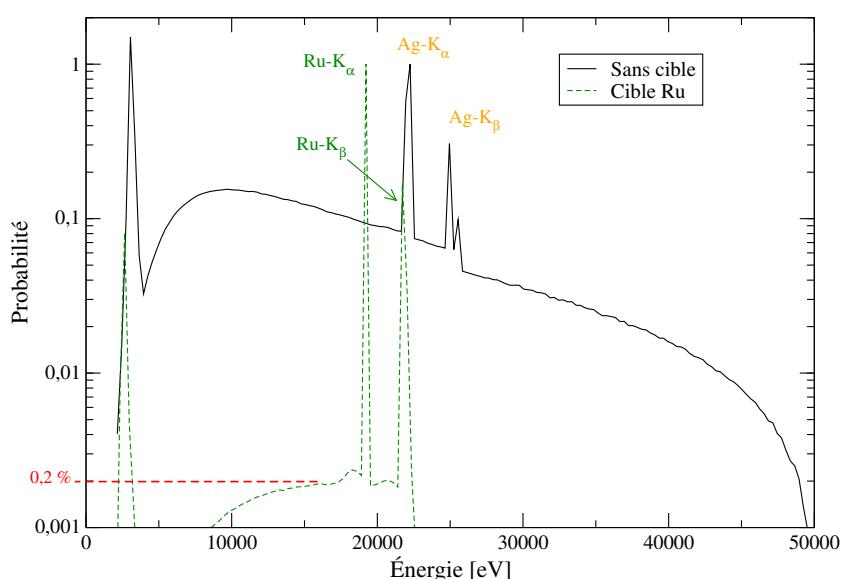


FIGURE 3.32 – Spectres X normalisés émis par une cible secondaire.

| Configuration du modèle | Rapport monochromatique [%] |
|-------------------------|-----------------------------|
| Sans cible secondaire   | 11,8                        |
| Cible en ruthénium      | 71,4                        |

Tableau 3.13 – Évolution du rapport monochromatique avec une cible secondaire en ruthénium.

Étant donné que le rayonnement est quasi monochromatique, deux remarques peuvent être formulées. D'une part, la limite de détection pourrait être meilleure avec cette deuxième configuration à condition que le rayonnement incident sur l'échantillon soit suffisamment intense. D'autre part, le rayonnement émis par la cible ne pourrait ioniser, à la différence des éléments d'intérêt non radioactifs (mercure, thallium, plomb et bismuth), que les électrons des sous-couches électroniques L3 des transuraniens (tableau : 3.8 page 93). Les pics  $L_{\beta_1}$ , et  $L_{\gamma_1}$  de ces éléments ne devraient pas être présents. Les effets d'absorption ou de renforcement entre les radioéléments seraient inexistant et les corrections mathématiques deviendraient a priori inutiles.

### III.3.2 Conception de la deuxième configuration

La deuxième configuration est composée (figure : 3.33) :

- d'un générateur à rayons X,
- d'un collimateur en étain creux et d'épaisseur 1 mm,
- d'une cible circulaire de fluorescence secondaire de ruthénium, pouvant être appelée ici *plaque*, de 0,5 cm d'épaisseur, de 0,8 cm de diamètre, orientable selon l'axe z, localisée à 1 cm de la surface du générateur X et à 0,65 cm de la surface du collimateur du générateur X,
- d'un support cible secondaire en aluminium,
- d'un échantillon d' 1 cm de diamètre nu (tout d'abord sans prendre en compte de polyéthylène ou de Téflon®) et de hauteur 3,2 cm,
- et d'un détecteur en silicium, de 0,5 cm de diamètre et pouvant être positionné entre 0 et 90° .

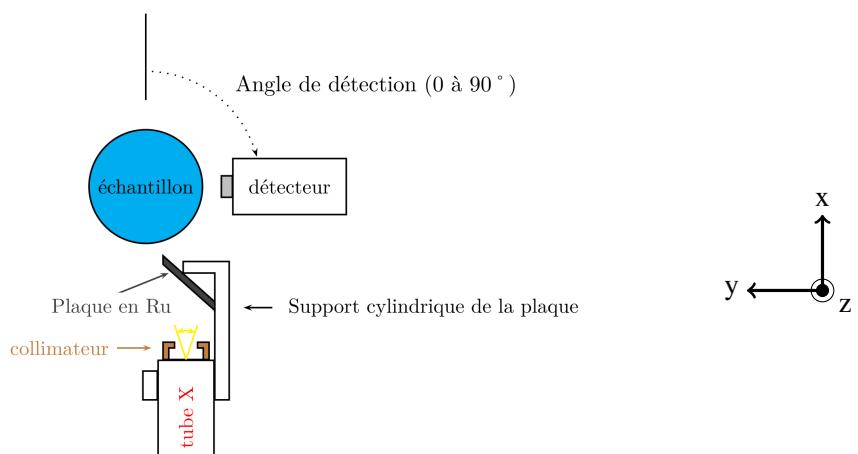


FIGURE 3.33 – Schéma du spectromètre X avec une cible secondaire en sortie du générateur X.

L'ensemble des instruments se trouve dans le plan (xOy). Le faisceau X polychromatique du générateur est émis de la surface de la fenêtre de beryllium (-2,8;0,0;0,0) dans un angle d'ouverture 3° pour exciter uniquement la cible en ruthénium. Le collimateur ne restreint pas ici l'angle d'ouverture du faisceau. Le détecteur est positionné à 90° pour dissocier le pic Compton du pic Rayleigh (Cf § III.2.2).

### III.3.3 Modification de l'angle de la cible secondaire

L'angle de la cible en ruthénium est ajusté pour irradier au maximum l'échantillon (focalisation approchée) avec un rayonnement quasi monochromatique inférieur à 20 keV. Une cible avec un angle de 0 ° correspond à une cible alignée selon l'axe  $x$  et une cible avec un angle de 90 ° correspond à une cible alignée selon l'axe  $y$ .

L'intensité des pics L et des pics de diffusion décroît graduellement lorsque l'orientation de la cible passe de 2 ° à 50 ° (figure : 3.34). Le pic Compton n'est visible que pour une orientation supérieure à 10 °, l'intensité des pics L diminue grandement pour des angles supérieurs à 20 °. L'orientation de la cible en ruthénium est fixée à 20 ° pour obtenir une intensité Compton convenable et obtenir des pics L de fluorescence suffisamment intenses pour nous permettre d'acquérir le spectre XRF rapidement et précisément.

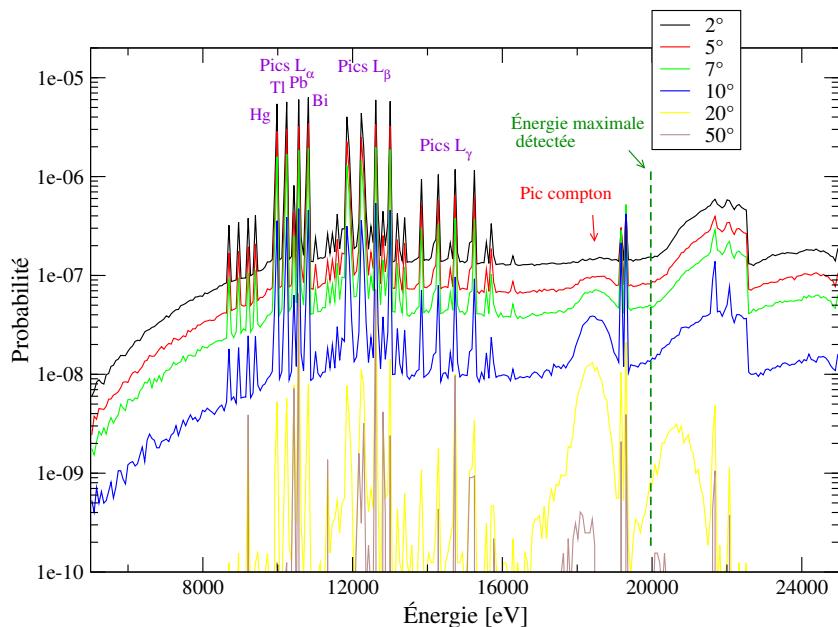


FIGURE 3.34 – Spectres XRF d'une solution de mercure à 10 g/L, de thallium à 10 g/L, de plomb à 10 g/L et de bismuth à 10 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 10% en fonction de l'orientation angulaire de la cible secondaire.

### III.3.4 Influence de l'enveloppe de l'échantillon

#### Encadré 3.2 : Flaçon modélisé

Deux types de flacons plastiques vont être étudiés ; l'un en polyéthylène (PE) et l'autre en Téflon. Contrairement au PE, le Téflon est un polymère dense (2,16) et particulièrement inerte aux acides forts comme l'eau régale, l'acide nitrique à 69% ou l'acide fluorhydrique. Le Téflon est donc plus adapté à l'analyse en ligne.

Lorsqu'un flacon en polyéthylène ou en téflon est modélisé autour de l'échantillon de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans  $\text{HNO}_3$  10%, l'intensité des pics est profondément modifiée quelle que soit l'épaisseur du flacon, et une forte atténuation est constatée (figures : 3.35 et 3.36). La présence de la paroi plastique n'est pas négligeable pour les rayons X d'une dizaine de keV. L'intensité des pics  $L_\alpha$  et du pic Compton est inférieure pour un récipient en teflon car le coefficient d'absorption et la densité de ce dernier sont plus élevés que ceux du polyéthylène (PE).

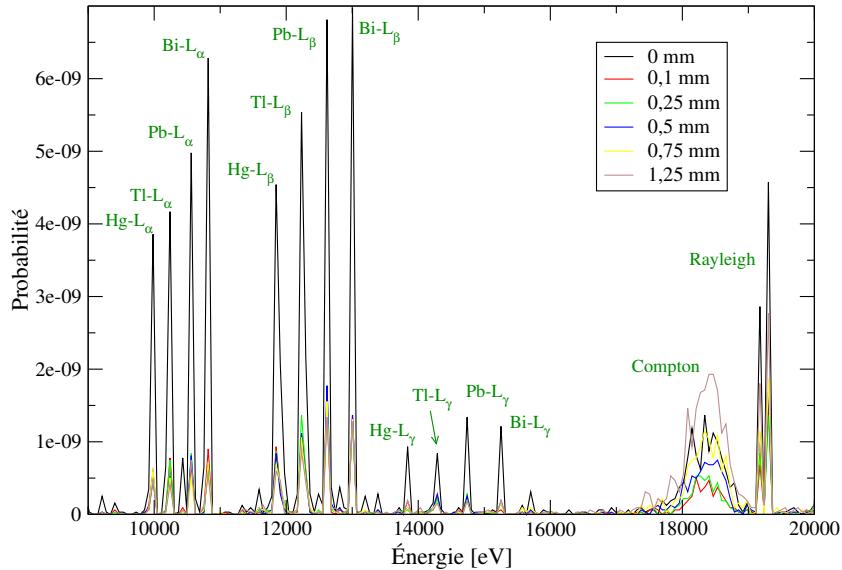


FIGURE 3.35 – Spectre XRF d'une solution de Hg à 10 g/L, de Tl à 10 g/L, de Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 10% en fonction de l'épaisseur de la paroi en polyéthylène de l'échantillon avec une cible Ru à  $20^\circ$ ,  $5.10^8$  histoires modélisées.

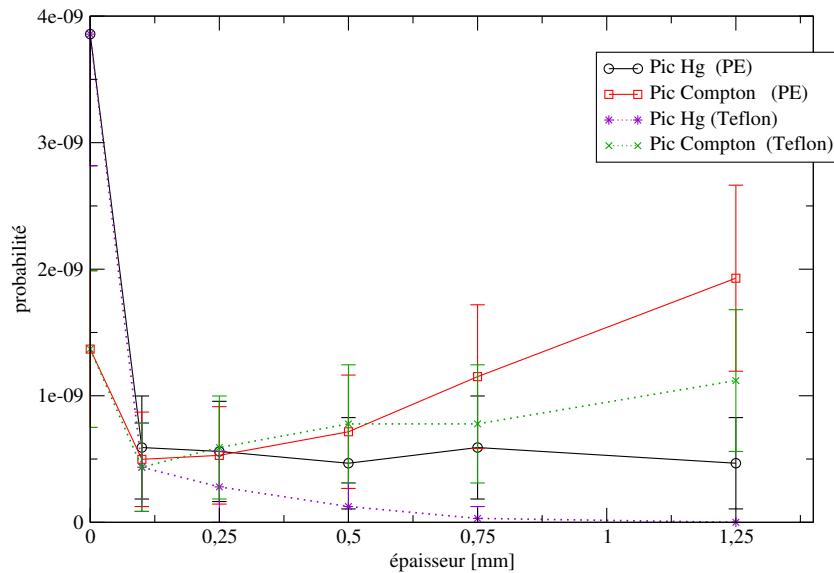


FIGURE 3.36 – Intensité des pics  $\text{Hg-L}_\alpha$  et Compton obtenue pour une solution de Hg à 10 g/L, de Tl à 10 g/L, de Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 10% en fonction de la nature et de l'épaisseur de la paroi du flacon, avec un cible Ru orientée à  $20^\circ$ ,  $5.10^8$  histoires modélisées.

L'intensité du pic  $\text{Hg-L}_\alpha$  est constante quand l'épaisseur de la paroi en PE augmente (figure : 3.36), alors que l'intensité du pic Compton augmente. Ceci est dû au fait que l'augmentation de l'épaisseur de la paroi du flacon accroît la diffusion inélastique de la raie  $\text{Ru-K}_\alpha$ .

L'intensité du pic  $\text{Hg-L}_\alpha$  s'amenuise lorsque l'épaisseur de Téflon augmente. Malgré une mélange concentré de Hg à 10 g/L, de Tl à 10 g/L, de Pb à 10 g/L et Bi de 10 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 10%, l'intensité des pics de fluorescence (de l'ordre de  $10^{-11}$ ) est quasiment non mesurable par le détecteur pour une paroi de Téflon épais de 1,25 mm. L'intensité du pic Compton augmente, mais moins rapidement qu'avec un flacon en PE.

L'intensité des pics  $L_\alpha$  devant avoir un ordre de grandeur comparable à celle du pic Compton pour quantifier précisément les éléments dans l'échantillon, l'épaisseur *idéale* du flacon, d'un point de vue technique, correspond à une paroi de Téflon de 0,1 mm. Cette épaisseur n'est en revanche pas acceptable et envisageable d'un point de vue sûreté sur un procédé chimique contenant des radioéléments.

Nous continuons néanmoins à poursuivre le développement avec une paroi de Téflon de 0,1 mm pour minimiser l'atténuation du rayonnement de fluorescence et de diffusion X de la solution.

### III.3.5 Influence de l'épaisseur de la cible de ruthénium

L'épaisseur de la cible en ruthénium est optimisée pour irradier au maximum l'échantillon avec un minimum de masse de ruthénium (coût élevé du matériau). Comme le rayonnement de fluorescence secondaire est émis par les premiers plans atomiques de la cible, les spectres XRF sont identiques lorsque l'épaisseur de la cible en ruthénium diminue graduellement de 0,5 cm à 0,05 cm (figure : 3.37). Lorsque l'épaisseur de la cible est inférieure à 0,02 cm, l'intensité du pic X à 22,06 keV augmente considérablement. Il est très peu probable que ce pic X soit uniquement composé du pic  $Ru-K_{\beta_2}$  à 22,07 keV puisque, en parallèle, l'intensité du pic  $Ru-K_{\beta_1}$  à 21,65 keV n'augmente guère. L'hypothèse la plus probable serait qu'il s'agisse du pic  $Ag-K_\alpha$ , normalement positionnée à 22,16 keV. On peut penser qu'une fraction du rayonnement du générateur X n'est pas absorbée par la cible mais est filtrée en raison l'épaisseur trop faible de la cible.

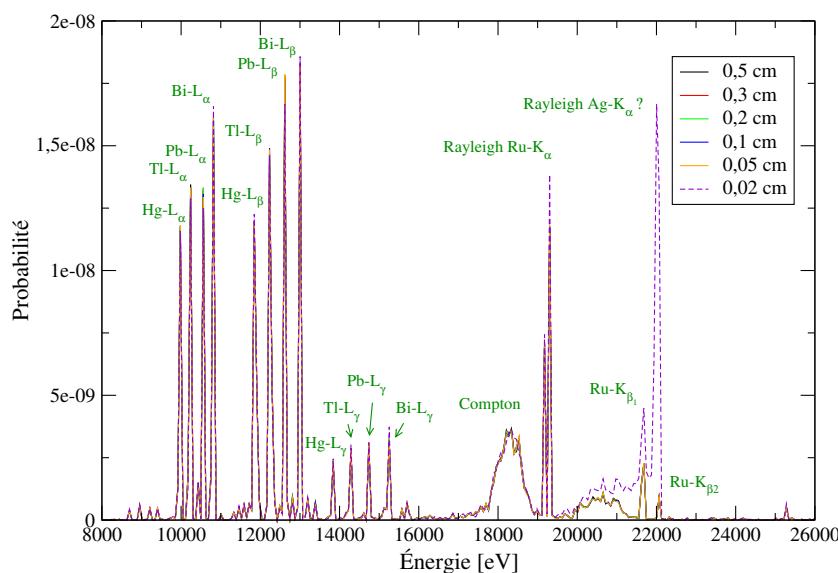


FIGURE 3.37 – Spectres XRF en fonction de l'épaisseur de la cible en ruthénium orientée à 20° et pour un récipient cylindrique en Téflon de 0,1 mm d'épaisseur.

La cible en ruthénium doit avoir une épaisseur minimale de 0,05 cm pour qu'on ne soit pas de nouveau confronté à ce problème. C'est pourquoi, nous décidons de poursuivre le développement de cette configuration 2 avec une épaisseur de 0,05 cm.

### III.3.6 Déplacement de la source X selon l'axe Y

L'ensemble générateur X-cible secondaire est ensuite déplacé selon l'axe y de la figure 3.33 (page 102), entre -0,6 cm et +0,5 cm afin d'évaluer l'influence de sa position sur le spectre XRF. Pour la position d'origine "y=0 cm" correspondant à un système générateur X-échantillon aligné, l'intensité du pic  $L_\alpha$  du mercure est 10 fois plus faible que l'intensité des pics de diffusion (figure : 3.38) pour un échantillon de Hg à 10 g/L, de Tl à 10 g/L, de Pb à 10 g/L et Bi à 10 g/L dans une matrice  $HNO_3$  à 10% et une épaisseur de Téflon de 0,1 mm.

Dans un premier temps, le système a été décalé en direction des *y positifs*, l'intensité des pics  $Hg-L_\alpha$ , Compton et Rayleigh décroît progressivement (non montré car sans intérêt). À l'inverse, l'intensité des pics augmente lorsque le système est déplacé vers les *y négatifs*. Quand le déplacement est compris entre -0,4 cm et -0,5 cm, les pics L et les pics de diffusion ont des intensités du même ordre de grandeur et sont quasi maximales. Au-delà, seule l'intensité d'un pic Rayleigh continue à augmenter, sans doute à cause de l'irradiation directe du rayonnement de fluorescence secondaire de la cible sur le détecteur.

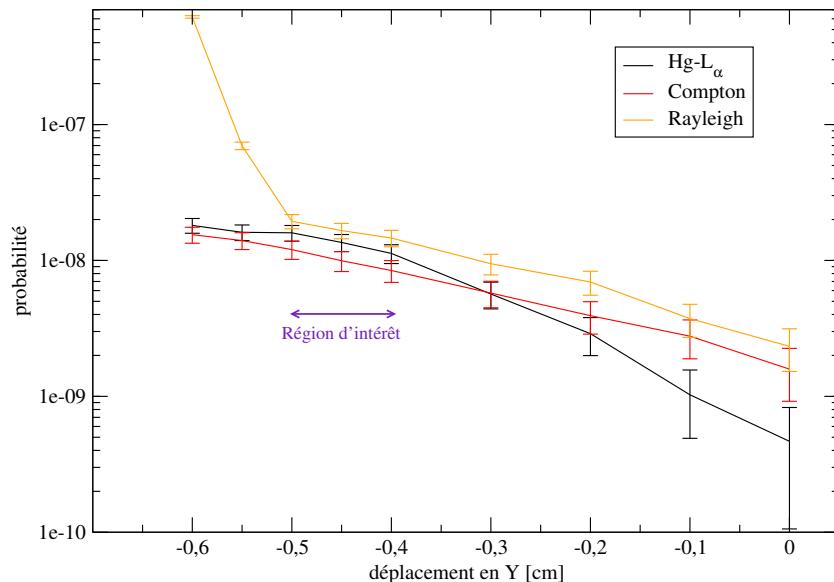


FIGURE 3.38 – Intensités des pics de fluorescence en fonction du déplacement de l'ensemble générateur X-cible secondaire selon l'axe Y.

Une position échantillon-détecteur de *-0,4 cm* sera choisie car :

- l'intensité des pics d'intérêt est du même ordre de grandeur et est quasi maximale,
- cela évite d'irradier directement le détecteur.

### III.3.7 Diamètre du collimateur en étain

Le faisceau polychromatique émis par le générateur X est modélisé dans cette section avec un angle d'ouverture de  $30^\circ$  afin d'être plus représentatif de l'angle d'ouverture expérimental<sup>e</sup> et déterminer le diamètre optimal du collimateur creux en étain en sortie du générateur X (figure : 3.33 page 102). Le diamètre du collimateur est optimisé afin que le faisceau du générateur X irradie uniquement la cible secondaire, et ainsi irradier l'échantillon uniquement par le rayonnement quasi monochromatique de la cible. Dans ces calculs de simulation, le modèle sera configuré pour qu'aucun photon X issu de la cible ne soit réémis. Les photons de fluorescence issus de l'échantillon et visibles par le détecteur révèleront alors une source parasite non souhaitée.

L'émission des photons X est multidirectionnelle quand le diamètre du collimateur est élevé. Le faisceau irradie aussi bien la cible Ru, le support cible en aluminium, l'échantillon que le détecteur et ceci, de façon isotrope. En diminuant progressivement le diamètre du collimateur à 2 mm, l'efficacité de détection géométrique de la cible ne varie pas, car l'environnement est irradié de manière isotrope (figure : 3.39). Le flux de photons mesuré par la cible correspond à 18% du flux de photons émis par le générateur X. Le flux de photons mesuré par le détecteur baisse légèrement car l'échantillon est de moins en moins exposé aux rayons X de la source (figure : 3.40).

e. Cet angle a été estimé dans §II.8 (page 60) à  $76^\circ$ .

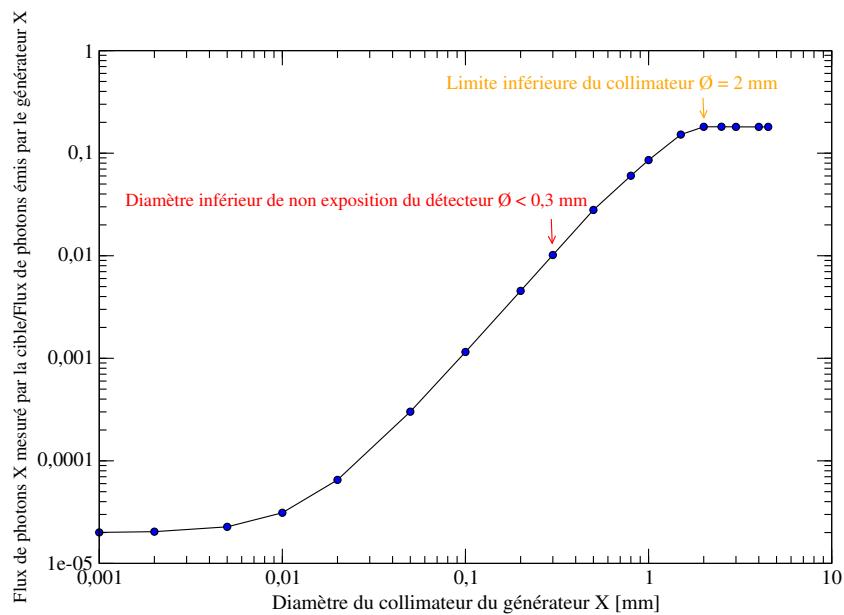


FIGURE 3.39 – Efficacité de détection géométrique de la cible secondaire en fonction du diamètre du collimateur en sortie du générateur X.

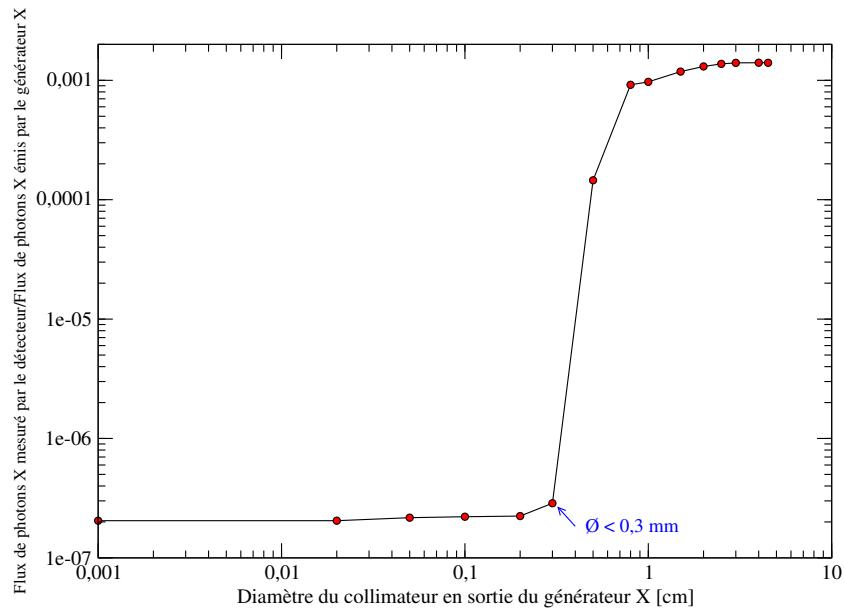


FIGURE 3.40 – Efficacité de détection géométrique du détecteur en silicium en fonction du diamètre du collimateur en sortie du générateur X.

En réduisant plus le diamètre du collimateur, l’efficacité de détection géométrique de la cible secondaire diminue et celle du détecteur chute brutalement (facteur de près de 5000) signifiant qu’une partie du rayonnement parasite n’est plus mesurée par le détecteur. Pour un diamètre très faible du collimateur, l’efficacité de détection géométrique de la cible ou du détecteur est non nulle (respectivement 0,1% et  $2.10^{-5}\%$ ) étant donné la structure modélisée du collimateur creuse ; des photons sont transmis à travers la paroi du collimateur. Le collimateur devra par la suite avoir une structure pleine au lieu d’être creuse. Le diamètre du collimateur le plus adapté est donc de 0,3 mm.

Au vu des résultats de la configuration 2 optimisée par simulation numérique, il est préconisé, pour dissocier les pics de diffusion Compton et Rayleigh et augmenter l’intensité des pics d’intérêt, de positionner le détecteur à

90° et à 1 mm de la surface de l'échantillon, d'utiliser une cible secondaire de fluorescence en ruthénium orienté à 20° et d'épaisseur 0,05 cm, un flacon en téflon d'épaisseur 0,1 mm, de déplacer la source X selon l'axe y de -0,4 cm, et d'utiliser un collimateur en sortie du générateur X en étain de diamètre 0,3 mm et de structure pleine.

### III.4 Configuration 3 avec une cible secondaire disposée autour de la fenêtre d'entrée du détecteur

Le dernier système modélisé correspond à celui utilisant une cible secondaire de fluorescence disposée autour de la fenêtre d'entrée du détecteur. Cette configuration s'inspire d'un spectromètre destiné à l'analyse d'échantillons solides [44] et a été adaptée aux besoins de la présente étude. Le dispositif est modélisé par (figure : 3.41) :

- un échantillon de diamètre 1 cm sans paroi plastique pour éviter des interactions supplémentaires, et de hauteur 6 cm,
- une source X ponctuelle (spectre modélisé par le générateur X) avec un faisceau d'émission d'ouverture arbitrairement réduit à 35° pour acquérir des spectres de fluorescence X intenses et de faibles incertitudes, et non de 76° qui est la valeur déterminée lors de la requalification. L'intensité des spectres est en effet quasi nulle pour un faisceau X d'ouverture de 76°. Cette source est initialement positionnée à 2 cm du centre de l'échantillon.
- une protection demi-cylindrique en plomb d'épaisseur 1 mm,
- une cible en ruthénium circulaire de diamètre 6 cm, d'une épaisseur de 1 mm avec un trou central circulaire de diamètre 0,6 cm où est disposé le détecteur. Le détecteur est initialement positionné à 1 cm du centre de l'échantillon.

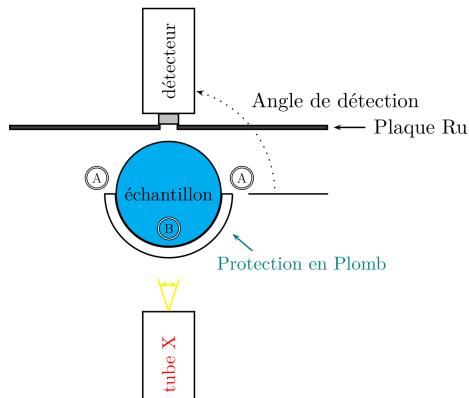


FIGURE 3.41 – Schéma de la configuration 3 avec une cible secondaire juxtaposée autour du détecteur.

Le but du dispositif est d'irradier la cible en Ru sans aucun collimateur en sortie du générateur X pour absorber le moins de photons X possible. Une protection en plomb est disposée autour de l'échantillon pour ne pas exciter les éléments avec le rayonnement polychromatique du générateur X mais exciter les éléments de l'échantillon avec le rayonnement X de fluorescence généré par la cible secondaire en ruthénium ( $K_{\alpha} = 19,28 \text{ keV}$ ). L'échantillon est excité de manière indirecte.

Le rayonnement de fluorescence secondaire obtenu par réflexion sur une cible secondaire en ruthénium juxtaposée au détecteur, réunit les principales conditions souhaitées, à savoir :

- un spectre quasi monochromatique inférieur à 20 keV,
- un rayonnement incident proche du rayonnement de fluorescence mesuré par le détecteur (< 90°).

Dans ces conditions opératoires, le spectre de fluorescence émis par un échantillon de mercure à 10 g/L, de thallium à 10 g/L, de plomb à 10 g/L et de bismuth à 10 g/L dans une solution  $\text{HNO}_3$  à 10% (figure : 3.42) présente les quatre pics  $L_\alpha$  correspondant aux quatre éléments présents dans l'échantillon, ainsi que les pics de diffusion Compton et Rayleigh. Malgré le nombre important de photons utilisé dans les calculs de modélisation ( $1.10^9$  histoires), le pic Compton ne présente pas un profil gaussien contrairement à la configuration 2. Quant à l'intensité du pic du plomb, elle est légèrement, et anormalement, plus élevée sans doute en raison de l'utilisation d'une protection en plomb qui pourrait générer de faibles réflexions aux points "A" (figure : 3.41). De plus, l'échantillon, de diamètre un cm, n'est pas considéré comme infiniment épais, des rayonnements de fluorescence pourraient également provenir du plomb du point "B". Les photons Pb-L potentiellement émis par ces deux régions s'additionnent aux photons Pb-L de fluorescence de l'échantillon ; Le pic Pb-L est renforcé. Il serait utile de mettre une très fine couche supplémentaire entre le plomb et l'échantillon pour couper ce renforcement : par exemple une feuille d'aluminium.

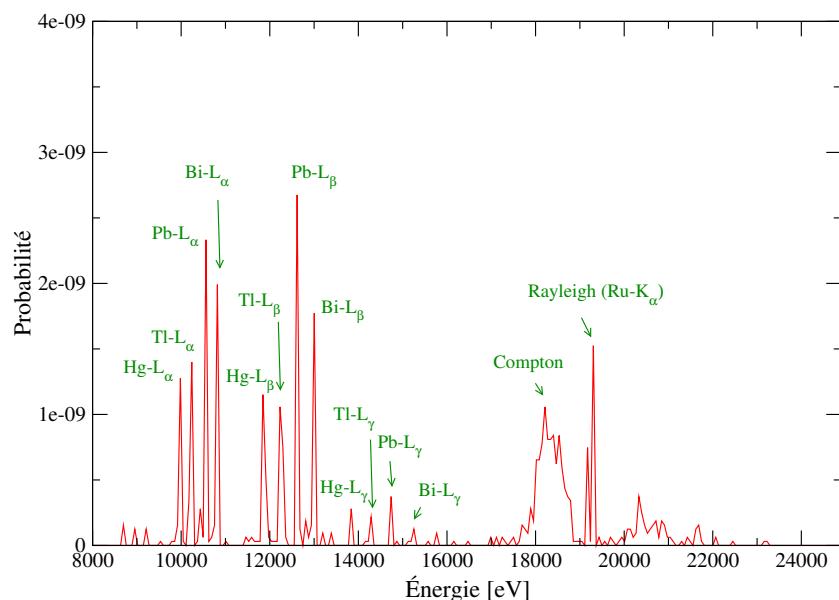


FIGURE 3.42 – Spectre XRF obtenu avec la configuration 3 d'une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 10 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 10%,  $1.10^9$  histoires de photons modélisées.

Le nombre de paramètres géométriques de la configuration 3 est moindre par rapport à la configuration 2. Ce sont :

1. la position du détecteur "a",
2. la position de la source "b",
3. le diamètre de l'ouverture au centre de la cible secondaire,
4. l'angle du détecteur par rapport à l'axe générateur X-échantillon.

Seuls les trois premiers paramètres sont optimisés, l'angle du détecteur a été fixé à  $0^\circ$  (source-échantillon-détecteur alignés) afin que la plaque en ruthénium reçoive le maximum de photons X émis par la source. Si l'angle du détecteur augmente, l'intensité sera plus faible car la plaque sera hors du champ angulaire d'émission des photons.

#### III.4.1 Intensité des pics en fonction des déplacements des instruments

Le détecteur puis la source ont été déplacés graduellement pour mesurer l'évolution du spectre XRF et maximiser l'intensité des pics d'intérêt.

**Intensité des pics en fonction du déplacement du détecteur** Diverses modélisations ont permis de faire varier la position du détecteur entre 0,7 cm et 3 cm du centre de l'échantillon avec un angle d'ouverture du faisceau du générateur X de 35°. Lorsque la position de la source X est maintenue à 2 cm, l'intensité des pics diminue lorsque le détecteur s'éloigne progressivement (figure : 3.43).

La position optimale du détecteur est 7 mm, soit une séparation de 2 mm avec la surface de l'échantillon (rayon de l'échantillon de 5 mm).

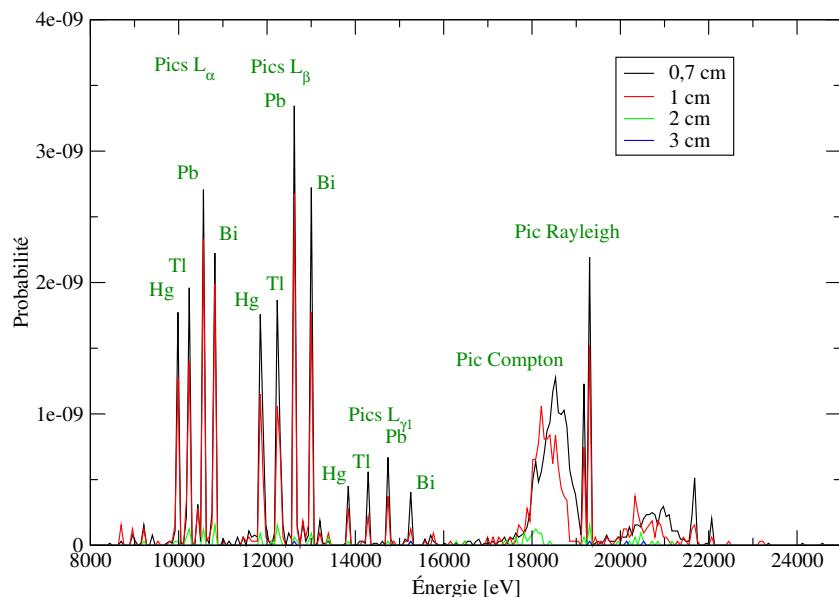


FIGURE 3.43 – Spectres XRF d'une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 10 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 10 % en fonction de la position du détecteur "a", position de la source maintenue à 2 cm, 1.10<sup>9</sup> histoires de photons modélisées.

**Intensité des pics en fonction du déplacement de la source** Le générateur X est éloigné progressivement de l'échantillon de la position "b" = 1 cm, tout en maintenant le détecteur fixe à 0,7 cm. L'intensité des pics croît dans un premier temps (figure : 3.44) puisque la source est trop proche pour exciter toute la cible en ruthénium mais est écrantée majoritairement par la protection demi-cylindrique en plomb. L'intensité des pics passe par un maximum à une distance de 2 cm puis, dans un second temps, décroît car la source émet des photons au-delà de la cible en ruthénium. Ceux-ci ne sont donc plus efficaces pour l'excitation secondaire.

La position optimale du générateur X est 20 mm, soit une séparation de 15 mm avec la surface de l'échantillon.

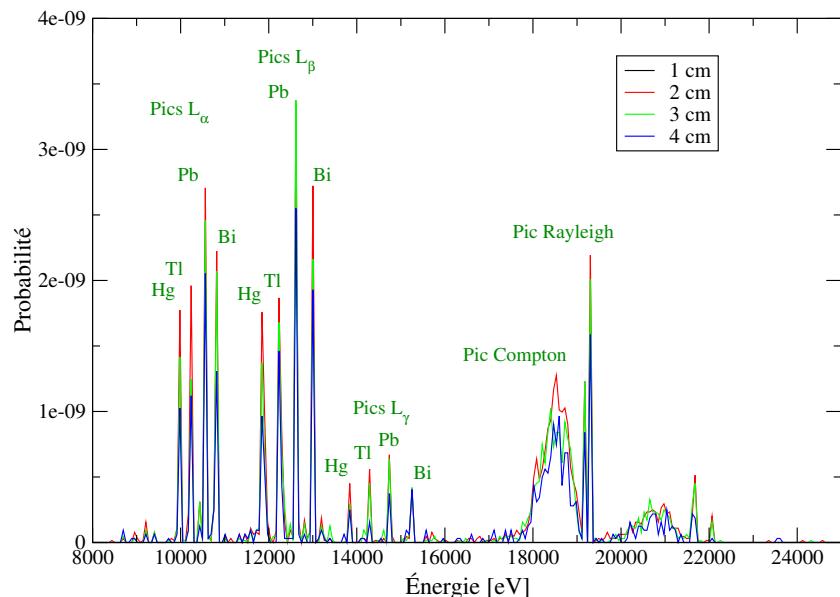


FIGURE 3.44 – Spectres XRF d’une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 10 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 10 % en fonction de la position de la source ”b”, position du détecteur maintenue à 0,7 cm, 1.10<sup>9</sup> histoires de photons modélisées.

### III.4.2 Intensité des pics en fonction du diamètre de l’ouverture de la cible

Lorsque le diamètre de l’ouverture de la cible est réduit à 0,3 cm correspondant au diamètre réel du détecteur KeteK, l’intensité du pic Hg-L<sub>α</sub> diminue de l’ordre de 80% (figure : 3.45 et tableau : 3.14). L’intensité est trop faible et l’incertitude est du même ordre de grandeur pour escompter faire de la quantification par simulation numérique avec un détecteur de 3 mm de diamètre. Par conséquent, le diamètre de l’ouverture centrale de la cible est pris égal à 0,6 cm pour la suite du développement de la configuration 3.

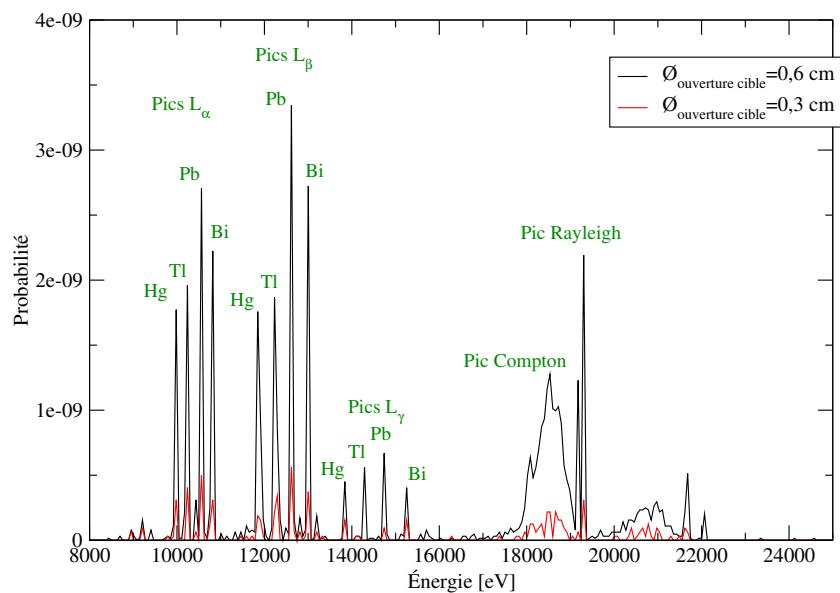


FIGURE 3.45 – Spectres XRF d’une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 10 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 10 % en fonction du diamètre de l’ouverture de la cible, 1.10<sup>9</sup> histoires de photons modélisées.

| Diamètre de l'ouverture de la cible secondaire [mm] | Intensité Hg-L <sub>α</sub><br>(probabilité par photon incident) | Incertitude Hg-L <sub>α</sub><br>(probabilité par photon incident) |
|---|--|--|
| 6 mm  | $1,7 \cdot 10^{-9}$  | $4,9 \cdot 10^{-10}$   |
| 3 mm  | $3,1 \cdot 10^{-10}$   | $2,9 \cdot 10^{-10}$   |
| Variation [%]                                       | -83  |  |

Tableau 3.14 – Intensité et incertitude du pic Hg-L<sub>α</sub> en fonction du diamètre de l'ouverture de la cible secondaire.

### III.4.3 Efficacité de protection de la couche demi-cylindrique de plomb

Le but du dispositif étant d'irradier l'échantillon avec un rayonnement monochromatique inférieur à 20 keV, on doit s'assurer que l'échantillon absorbe *uniquement* les photons émis par la cible de fluorescence secondaire et que le rayonnement polychromatique émis par le générateur X n'excite pas directement l'échantillon. La protection demi-cylindrique doit donc absorber la totalité du rayonnement polychromatique du générateur X.

Autour de l'échantillon de Hg à 10 g/L, de Tl à 10 g/L, de Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 10%, nous avons modélisé un flacon en polyéthylène d'épaisseur 1 mm puis une protection demi-cylindrique en plomb d'épaisseur 1 mm. La position de la source étant optimale ( $y=2$  cm), une étude de la distribution de l'énergie absorbée en deux dimensions (2D) est effectuée pour déterminer l'absorption (eV/g) des matériaux de l'écran, à savoir : la protection demi-cylindrique en plomb et le flacon en polyéthylène (figure : 3.46).

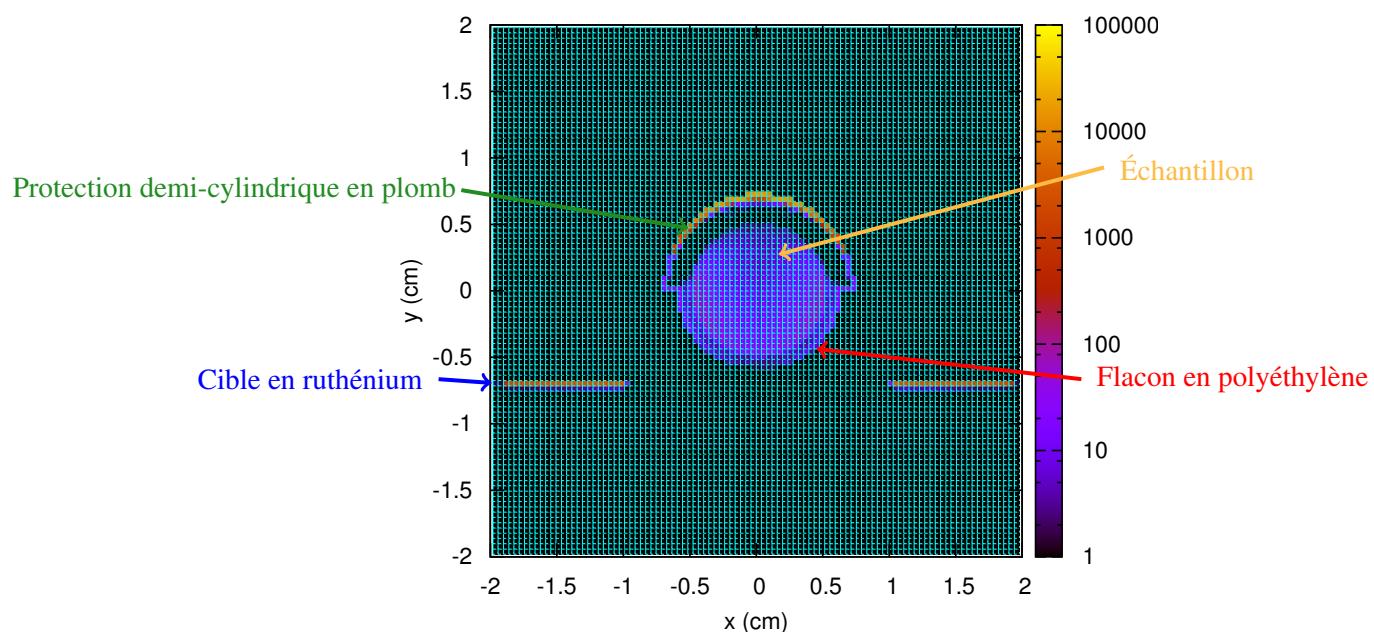


FIGURE 3.46 – Distribution de l'énergie absorbée exprimée eV/g au sein du spectromètre (plan z=0 cm)

Les premières couches atomiques du plomb absorbent la totalité des photons (pixels jaunes) émis par la source puisque les plans inférieurs passent progressivement du jaune, au violet puis au noir. L'énergie absorbée décroît très rapidement à travers la protection en plomb. La plaque en ruthénium visible de part et d'autre de l'échantillon吸吸收 quant à elle de façon isotrope les photons émis par la source (couleur orange). Le rayonnement de fluorescence secondaire (Ru-K<sub>α</sub> à 19,28 keV) produit par cette plaque, irradie l'échantillon. La dose diminue, passant d'une couleur rosée au bord du flacon, au violet puis au noir juste avant la protection en plomb (lieu le plus éloigné de la plaque en ruthénium).

La protection en plomb de 1 mm absorbe donc complètement le rayonnement polychromatique du générateur X. L'échantillon est uniquement excité, comme nous le souhaitions, par le rayonnement secondaire quasi monochromatique de la cible Ru.

Au vu des résultats de la configuration 3 optimisée par simulation numérique, il est préconisé de positionner le détecteur à 2 mm de la surface de l'échantillon et le générateur X à 15 mm de la surface de l'échantillon.

## IV Sélection de la configuration la plus adaptée

La modélisation numérique de ces dispositifs, avec PENELOPE 2008, démontre que le rayonnement incident sur l'échantillon modifie profondément la nature du spectre de fluorescence de l'échantillon (XRF). La signature spectrale des éléments présents dans l'échantillon est spécifique au dispositif de production du rayonnement. Rappelons les principaux résultats de chaque montage (tableau : 3.15) :

|  | Configuration 1  | Configuration 2   | Configuration 3                                  |
|--|--|---|--|
|  | Filtre Ru de 100 $\mu\text{m}$   | Cible secondaire Ru en sortie du générateur X                             | Cible secondaire Ru juxtaposée au détecteur      |
| Type de mesure                                 | Transmission   | Réflexion   | Réflexion  |
| Angle du détecteur [°]                         | 135  | 90  | 0  |
| Forme de l'échantillon                         | cylindrique  | cylindrique   | cylindrique                                      |
| Diamètre de l'échantillon                      | 1 cm   | 1 cm  | 1 cm   |
| Hauteur de l'échantillon                       | 3 cm   | 3,2 cm  | 6 cm   |
| Présence d'un flacon                           | PE de 1 mm   | Téflon de 0,1 mm  | PE de 1 mm                                       |
| Distance générateur X-surface de l'échantillon | 1 mm   | 2,3 cm  | 1,5 cm   |
| Distance détecteur-surface de l'échantillon    | 1 mm   | 1 mm  | 2 mm   |
| Complexité de l'optimisation (subjectif)       | +  | +++   | ++   |
| Encombrement du modèle                         | +  | ++  | ++   |
| Adaptabilité au système expérimental           | Modification du spectromètre afin d'orienter le détecteur jusqu'à 135° | Achat du système de déplacement du générateur X et de la cible secondaire | Soumis à l'obtention de la cible Ru avec un trou |
| Intensité du spectre XRF                       | +++  | ++  | ++++   |
| Coût de l'amélioration                         | ++++   | ++  | +  |

Tableau 3.15 – Comparaison des adaptations nécessaires au système expérimental initial et des résultats à attendre de ces modifications.

**Configuration 1 :** Malgré l'utilisation d'un filtre de ruthénium, le pic Compton n'est pas suffisamment dissocié du pic Rayleigh lorsque le détecteur est orienté à moins de 90°. Une modification profonde du spectromètre serait nécessaire pour positionner le détecteur à un angle supérieur à 90° afin de distinguer le pic Compton, qui ne devrait de toute façon être que, de faible intensité.

**Configuration 2 :** La mise en place d'une cible secondaire en ruthénium juste en sortie du générateur X, permet d'obtenir les caractéristiques spectrales souhaitées : présence des pics Compton et Rayleigh, séparés, à une énergie inférieure à 20 keV et une intensité comparable pour les pics L et Compton.

**Configuration 3 :** La mise en place d'une cible secondaire en ruthénium disposée autour du détecteur avec le système générateur X-échantillon-détecteur aligné permet d'obtenir des résultats équivalents à ceux de

la configuration 2. Le profil du pic Compton n'est pas parfaitement gaussien avec ce modèle à cause du faible nombre d'histoires modélisé.

Les configurations 2 et 3 sont les seuls montages intéressants (figures : 3.47 et 3.48), qui dissocient nettement le pic Compton du pic Rayleigh. Ces deux systèmes permettent également d'obtenir des pics de diffusion d'une intensité comparable à celle des pics de fluorescence X.

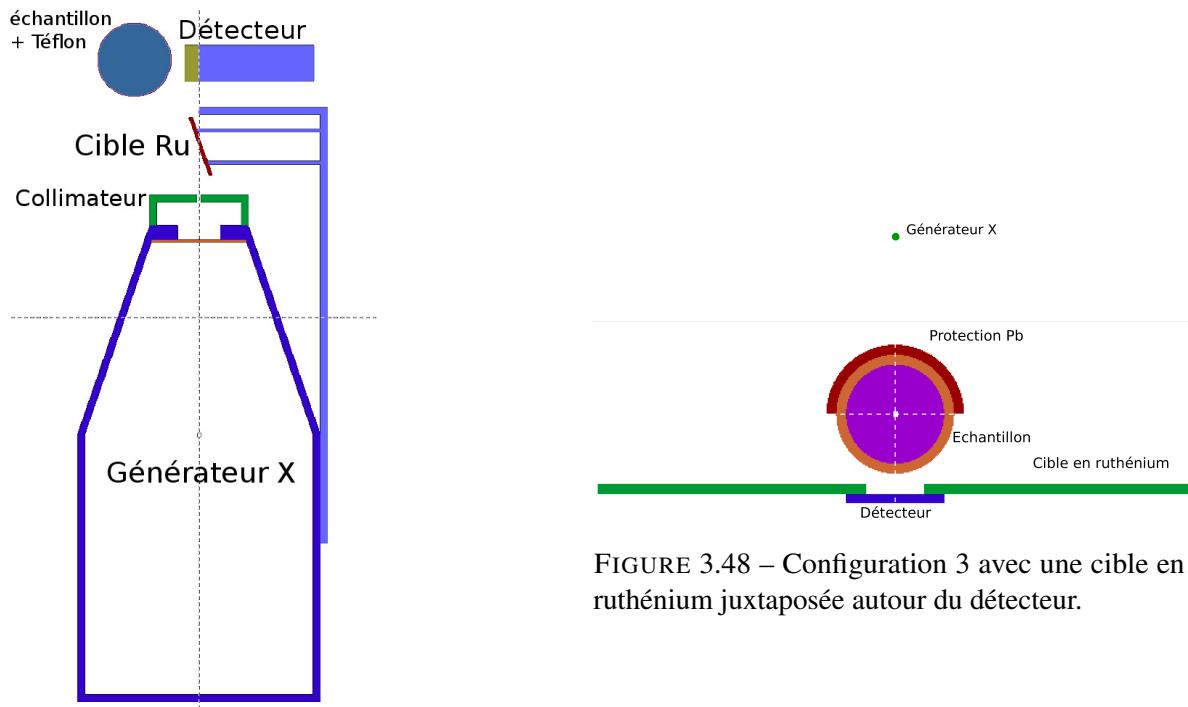


FIGURE 3.47 – Configuration 2 avec une cible en ruthénium en sortie du générateur X.

Le second objectif de cette partie étant de déterminer la configuration maximisant l'intensité des pics L de fluorescence X, les configurations 2 et 3 sont modélisées avec leurs paramètres géométriques optimisés (positions de la source et du détecteur), et une surface du détecteur et un rayonnement incident identiques (tableau : 3.16). Pour ces deux configurations, l'échantillon de diamètre 1 cm est maintenu dans un flacon en polyéthylène (PE) d'épaisseur 1 mm et contient du : Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 10 g/L dans  $\text{HNO}_3$  à 10%.

|         | Position angulaire du détecteur | Diamètre du collimateur en étain du générateur X (structure pleine) | Surface du détecteur modélisé | Flacon  | Faisceau incident                       | Angle d'ouverture du faisceau modélisé | Intensité Bi-L <sub>α</sub> | Incertitude Bi-L <sub>α</sub> (3σ) |
|---------|---------------------------------|---|-------------------------------|---------|---|--|-----------------------------|------------------------------------|
| Conf. 2 | 90°                             | 0,03 cm   | 28,27 mm <sup>2</sup>         | 1 mm PE | Spectre polychromatique du générateur X | 35°                                    | $6,84 \cdot 10^{-11}$       | $1,19 \cdot 10^{-10}$              |
| Conf. 3 | 0°                              |   | 28,27 mm <sup>2</sup>         | 1 mm PE | Spectre polychromatique du générateur X | 35°                                    | $2,22 \cdot 10^{-9}$        | $3,74 \cdot 10^{-10}$              |

Tableau 3.16 – Intensité et incertitude du pic Bi-L<sub>α</sub> obtenues avec les configurations 2 et 3 en analysant une solution de Hg à 10 g/L, de Tl à 10 g/L, de Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 10%,  $1.10^9$  histoires de photons modélisées.

L'intensité du pic Bi-L <sub>$\alpha$</sub>  de la configuration 3, mesurée à  $2,22 \cdot 10^{-9}$  par photon incident, est plus élevée que celle de la configuration 2 (tableau : 3.16). Les paramètres maximisant l'intensité des pics L de fluorescence X sont donc les paramètres de la configuration 3.

D'après les résultats de la simulation numérique, la configuration 3 semblerait être la configuration la plus intéressante car les pics de diffusion Compton et Rayleigh sont séparés et les spectres XRF sont les plus intenses. La configuration 3 est retenue préférentiellement et fait l'objet d'un développement complémentaire par simulation numérique.

## V Quantification des éléments thallium et bismuth avec la configuration 3

Les éléments non radioactifs thallium et bismuth sont maintenant quantifiés avec la configuration 3. Des échantillons monoélémentaires de thallium et de bismuth entre 0,1 g/L et 25 g/L dans une solution d'acide nitrique à 10% sont successivement modélisés et analysés. Le nombre de photons utilisé dans ces calculs de modélisation est de  $2 \cdot 10^9$  histoires.

L'évolution des intensités des pics L <sub>$\alpha$</sub>  des éléments thallium et bismuth en fonction de la concentration de l'élément n'est pas linéaire sur toute la gamme étudiée mais s'aplanit au delà de 5 g/L (figure : 3.49). Ce phénomène bien connu est dû aux effets de matrice et à l'auto-atténuation par les atomes présents en solution.

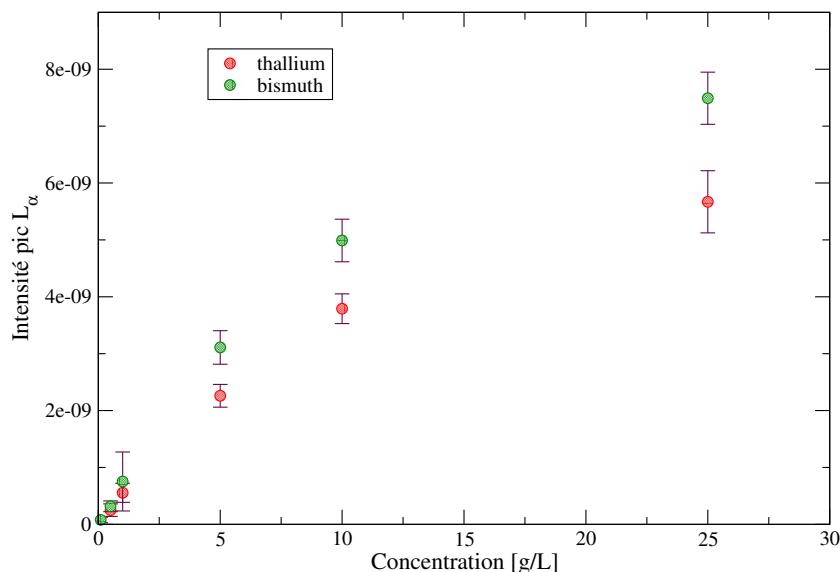


FIGURE 3.49 – Intensité des pics L <sub>$\alpha$</sub>  des éléments thallium et bismuth en fonction de leur concentration.

Ces effets de matrice sont corrigés, comme proposé au début de ce chapitre, par la méthode du pic Compton. Les résultats présentés sur la figure 3.50 avec les barres d'incertitude associées, montrent que les effets de matrice sont corrigés pour les deux éléments. Les coefficients de corrélation de ces droites sont donnés dans le tableau 3.17. Des solutions contenant les éléments thallium et bismuth peuvent alors être quantifiées entre 0,1 g/L et 25 g/L dans une solution d'acide nitrique à 10%.

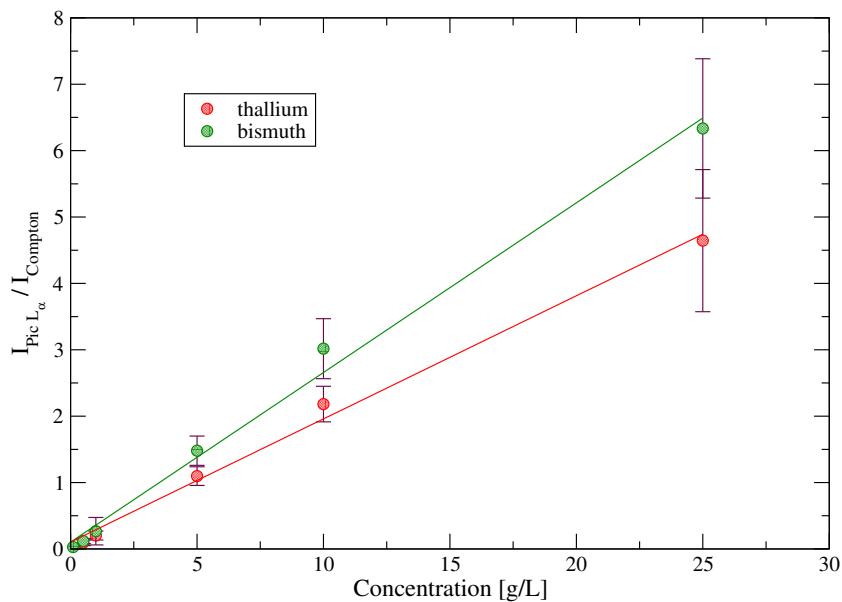


FIGURE 3.50 – Droites d’étalonnage obtenues par simulation numérique pour les éléments thallium et bismuth après correction des effets de matrice par la méthode du pic Compton.

Les droites d’étalonnage obtenues par simulation numérique pour les éléments thallium et bismuth sont pour cette configuration 3 :

$$\frac{I_{Tl-L_\alpha}}{I_{\text{Compton}}} = 0,1045 + 0,1854 \times C_{Tl}[g/L] \quad (3.23)$$

$$\frac{I_{Bi-L_\alpha}}{I_{\text{Compton}}} = 0,1028 + 0,2552 \times C_{Bi}[g/L] \quad (3.24)$$

|       | Thallium | Bismuth |
|-------|----------|---------|
| $R^2$ | 0,997    | 0,9968  |

Tableau 3.17 – Coefficient de corrélation des droites d’étalonnage.

## VI Conclusion

*Le développement du spectromètre par modélisation numérique, avec le code de simulation Monte Carlo PENELOPE 2008, a défini la méthode de correction la plus adaptée. Les éléments seront tout d’abord quantifiés par la méthode du pic Compton. En fonction des incertitudes de mesure expérimentales et des incertitudes de concentrations des échantillons, les corrections mathématiques seront mises en œuvre. Différentes configurations ont ensuite été conçues pour produire un rayonnement monochromatique le plus intense possible, aux énergies juste supérieures aux énergies de liaisons des électrons des sous-couches L des éléments non radioactifs et radioactifs et pour distinguer les pics de diffusion. La configuration 3 est la configuration la plus intéressante car elle dissocie le pic Compton du pic Rayleigh, et les pics L de fluorescence X sont les plus intenses.*

## Transposition et expérimentation des diverses configurations du spectromètre

Les trois configurations, qui viennent d'être conçues et optimisées par modélisation numérique, sont maintenant transposées sur le spectromètre prototype. Ces trois systèmes expérimentaux, légèrement différents des configurations théoriques, ont été adaptés en fonction des contraintes techniques et matérielles, de délai, de budget et des règles de sécurité en vigueur. Bien que ces différences soient minimes, chaque configuration du spectromètre est expérimentée avec des solutions de thallium ou de bismuth pour :

- s'assurer de l'exactitude des résultats théoriques,
- écarter définitivement toute configuration inadaptée.

En raison du nombre important d'expériences restant à entreprendre pour caractériser complètement les trois configurations, seules les configurations qui répondent clairement aux critères fixés en introduction de cette thèse continueront à être développées expérimentalement :

- pour optimiser leurs performances et leurs limites,
- pour déterminer la configuration la plus adaptée à la quantification des éléments uranium, plutonium et américium.

La caractéristique principale, pour chacune de ces 3 configurations expérimentales est :

1. présence d'un filtre en molybdène,
2. présence d'une cible en ruthénium en sortie du générateur X,
3. présence d'une cible en ruthénium autour du détecteur à rayons X.

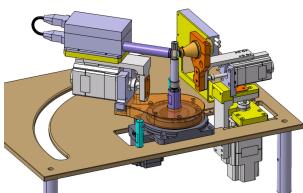


FIGURE 4.1 – Configuration 1.

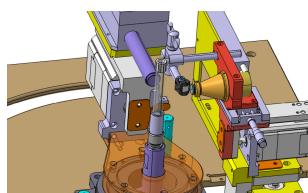


FIGURE 4.2 – Configuration 2.

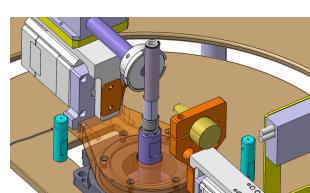


FIGURE 4.3 – Configuration 3.

## Sommaire

|         |   |            |
|---------|---|------------|
| I       | 1 <sup>ère</sup> configuration : Filtre en Molybdène . . . . .  | <b>119</b> |
| I.1     | Description de la 1 <sup>ère</sup> configuration . . . . .  | 119        |
| I.2     | Écarts entre le système expérimental et la configuration 1 préconisée par la modélisation               | 120        |
| I.3     | Expérimentation de la 1 <sup>ère</sup> configuration . . . . .  | 121        |
| I.3.1   | Optimisation de la configuration - mesure du pic Rayleigh . . . . .                                     | 122        |
| I.3.2   | Synthèse des paramètres optimisés . . . . .   | 124        |
| I.3.3   | Limite de détection et limite de quantification . . . . .   | 124        |
| I.3.4   | Présence d'effets de matrice . . . . .  | 126        |
| I.3.5   | Droite d'étalonnage . . . . .   | 127        |
| II      | 2 <sup>ème</sup> configuration : Cible secondaire en ruthénium en sortie du générateur X . . . . .      | <b>129</b> |
| II.1    | Objectifs techniques de la 2 <sup>ème</sup> configuration expérimentale . . . . .                       | 129        |
| II.2    | Description de la 2 <sup>ème</sup> configuration expérimentale . . . . .                                | 129        |
| II.3    | Expérimentation de la configuration 2 . . . . .   | 132        |
| II.3.1  | Optimisation de la distance entre l'échantillon et le détecteur X . . . . .                             | 134        |
| II.3.2  | Optimisation du diamètre du collimateur . . . . .   | 135        |
| II.3.3  | Optimisation de la position axiale y du générateur X . . . . .  | 135        |
| II.3.4  | Ajout d'un filtre . . . . .   | 136        |
| II.3.5  | Synthèse des paramètres optimisés . . . . .   | 139        |
| II.3.6  | Limite de détection . . . . .   | 139        |
| II.3.7  | Incertitude des mesures - étude de la répétabilité et de la reproductibilité .                          | 140        |
| II.3.8  | Étalonnage de l'élément bismuth . . . . .   | 146        |
| III     | 3 <sup>ème</sup> configuration : Cible secondaire en ruthénium juxtaposée autour du détecteur . . . . . | <b>149</b> |
| III.1   | Objectifs techniques de la 3 <sup>ème</sup> configuration . . . . .                                     | 149        |
| III.2   | Mise en oeuvre et description de la 3 <sup>ème</sup> configuration expérimentale . . . . .              | 149        |
| III.2.1 | Configuration difficile à mettre en oeuvre . . . . .  | 149        |
| III.2.2 | Choix de la cible secondaire . . . . .  | 150        |
| III.2.3 | Description de la 3 <sup>ème</sup> configuration expérimentale . . . . .                                | 151        |
| III.3   | Expérimentation de la 3 <sup>ème</sup> configuration . . . . .  | 153        |
| III.3.1 | Absorption du rayonnement polychromatique du générateur X par la protection demi-cylindrique . . . . .  | 153        |
| III.3.2 | Similitudes des spectres de fluorescence X expérimentaux et théoriques .                                | 153        |
| III.3.3 | Optimisation de la position du détecteur et du générateur X . . . . .                                   | 155        |
| III.3.4 | Limite de détection . . . . .   | 157        |
| III.3.5 | Diminution des pics parasites . . . . .   | 159        |
| III.3.6 | Incertitude due aux paramètres instrumentaux et expérimentaux . . . . .                                 | 162        |
| III.3.7 | Synthèse des paramètres optimisés . . . . .   | 164        |
| III.3.8 | Étalonnage des éléments : thallium et bismuth . . . . .   | 165        |
| IV      | Conclusion - sélection de la configuration la plus adaptée pour les transuraniens . . . . .             | <b>168</b> |

---

Le système retenu devra non seulement quantifier des éléments dits lourds (thallium, bismuth) entre 20 mg/L et une vingtaine de g/L, le plus rapidement possible et avec un écart à la justesse inférieur à 10 %, mais encore acquérir un spectre de fluorescence intense et ne présenter aucun pic parasite aux faibles énergies pour pouvoir détecter des éléments de type fer ou cuivre. À l'issue de ce chapitre, la configuration la plus performante pour la quantification des transuraniens dans une matrice liquide sera définie et les configurations les moins adaptées seront écartées définitivement.

## I 1<sup>ère</sup> configuration : Filtre en Molybdène

### I.1 Description de la 1<sup>ère</sup> configuration

La première configuration théorique (chapitre : 3) du spectromètre préconise l'utilisation d'un filtre en ruthénium d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . Malgré la consultation de divers fournisseurs et fabriquants (Alpha-Aesar®, Sigma-Aldrich®, la Banque de France, Métalor...), l'achat d'un filtre ou d'une feuille métallique de ruthénium de faible épaisseur s'est avéré impossible.

Le ruthénium n'étant disponible principalement que sous forme de poudre, nous avons envisagé dans un premier temps de compacter de la poudre (soit par compaction isostatique à chaud, soit par compaction isostatique à froid). La complexité - technique et onéreuse - des procédés de fabrication d'un filtre par compactage avec l'absence de garanties sur son épaisseur et sur sa solidité nous a conduit à choisir un matériau disponible sous forme de feuille métallique fine avec un rayonnement énergétique le plus proche possible (tableau : 4.1) et supérieur aux potentiels d'ionisation L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> des éléments thallium et bismuth (tableau : 4.2).

| Élément                                 | $^{42}\text{Mo}$ | $^{43}\text{Tc}$ | $^{44}\text{Ru}$ | $^{45}\text{Rh}$ |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Énergie de la raie $K_{\alpha_1}$ [keV] | 17,48            | 18,37            | 19,28            | 20,22            |

Tableau 4.1 – Choix du filtre.

| Potentiels d'ionisation des sous-couches [keV] | L1    | L2    | L3    |
|--|-------|-------|-------|
| Tl   | 15,35 | 14,70 | 12,66 |
| Bi   | 16,39 | 15,72 | 13,43 |

Tableau 4.2 – Potentiels d'ionisation des sous-couches L des éléments thallium et bismuth.

Il faut rappeler que le matériau employé doit impérativement émettre un rayonnement ( $K_{\alpha}$ ) inférieur à 20 keV pour être mesuré par le détecteur. Le rhodium (Rh), qui émet un rayonnement caractéristique  $K_{\alpha}$  à 20,22 keV, n'est donc pas adapté. Bien que plus approprié puisqu'étant l'élément juste inférieur au ruthénium : le technétium (Tc) de numéro atomique Z= 43 est, de par sa radioactivité<sup>a</sup> non approprié. Dans ces conditions, c'est le molybdène de numéro atomique Z= 42, disponible sous diverses formes physiques, qui est retenu.

---

**Proposition 3 :** Le filtre en ruthénium préconisé par la modélisation numérique sera remplacé par un filtre en molybdène de même épaisseur (100  $\mu\text{m}$ ).

---

a. Les isotopes du technétium généralement employés sont :

- $^{99m}\text{Tc}$  - émetteur X et  $\gamma$  et de période T=6,0067 heures - est utilisé principalement en médecine,
- $^{99}\text{Tc}$  - émetteur  $\beta, \gamma$  et de période T=211 100 ans - est employé en tant que source  $\beta$ ,

d'après [75].

L'utilisation d'un filtre en molybdène diminue également le bruit de fond (ou bremsstrahlung) sur un large domaine énergétique inférieur à 17 keV.

Le système est composé des mêmes composants que lors de la requalification : générateur X, détecteur à rayons X, cône en étain, collimateur de 700  $\mu\text{m}$  et système de positionnement des instruments (figure : 4.4).

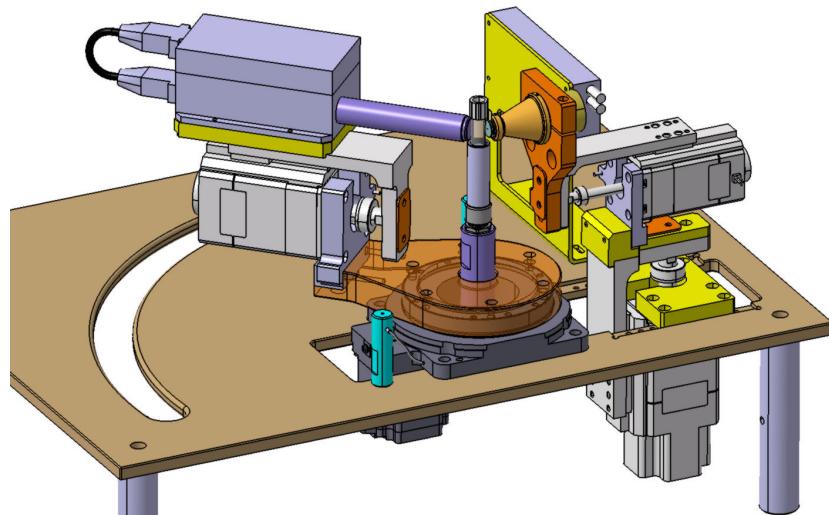


FIGURE 4.4 – Configuration 1 avec un filtre en molybdène.

## I.2 Écarts entre le système expérimental et la configuration 1 préconisée par la modélisation

Bien que la position angulaire du détecteur préconisée par la modélisation soit de 135°, cette valeur ne peut pas être atteinte puisque la position maximale autorisée dans le spectromètre prototype est de 90° (figure : 4.5).

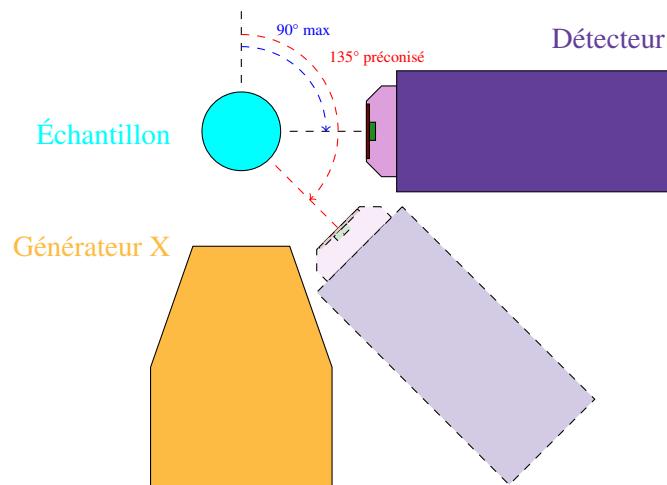


FIGURE 4.5 – Position angulaire maximale du prototype.

La modification du prototype pour atteindre 135° aurait été complexe, longue et très onéreuse. Comme les résultats obtenus par modélisation étaient peu encourageants pour cette configuration, il a été décidé de ne pas procéder aux modifications technologiques du spectromètre.

Le détecteur est positionné dans un premier temps à 70° et non à 90° pour minimiser, d'après la requalification (§II.9 page 62), les pics artéfacts. Une solution étalon monoélémentaire de thallium à 1 g/L de très grande pureté est analysée. La teneur en impuretés, de l'ordre du  $\mu\text{g/g}$ , étant inférieure à la limite de détection du spectromètre, les pics de fluorescence émis par ces impuretés ne seront pas visibles sur le spectre.

Cette différence engendre d'autres écarts avec le spectre obtenu par simulation numérique avec un filtre en ruthénium : pour un détecteur placé à 70°, le pic Compton est convolué avec le pic Rayleigh (figure : 4.6).

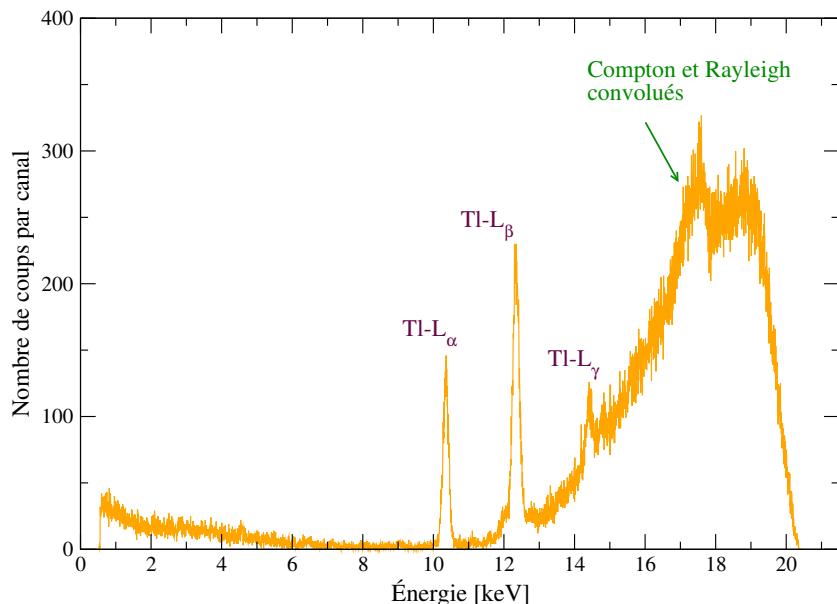


FIGURE 4.6 – Spectre X obtenu expérimentalement pour une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 2% avec un filtre en molybdène de 100  $\mu\text{m}$ , un collimateur en étain de 700  $\mu\text{m}$  et un détecteur à 70°.

Dans ces conditions, la correction par le pic Compton ne peut pas être effectuée, même au moyen d'un logiciel de déconvolution, pour corriger précisément l'absorption de la matrice.

Un spectre acquis pendant 200 secondes ne révèle aucun pic parasite entre 5 et 10 keV. Ce point - particulièrement intéressant - permettrait de détecter des impuretés de type fer ou cuivre en fortes teneurs.

**Les résultats obtenus avec cette configuration expérimentale montrent que cette dernière n'apporte pas de solution à la problématique de la thèse du fait de l'impossibilité d'exploiter le pic Compton. Dans ces conditions, les essais n'auraient pas dû être poursuivis mais, étant donné qu'aucune des configurations suivantes ne pouvait être mise en oeuvre expérimentalement à ce moment de la thèse (cible en ruthénium en attente de fabrication), le développement de la première configuration expérimentale a été prolongé.**

### I.3 Expérimentation de la 1<sup>ère</sup> configuration

La poursuite du développement expérimental vise à :

- mesurer au moins un pic de diffusion (Compton ou Rayleigh),
- évaluer la meilleure limite de détection possible,
- tout en maintenant l'intensité des pics parasites minimales.

Les variables, susceptibles d'impacter ces essais, sont :

- la position angulaire du détecteur,
- le diamètre du collimateur.

### I.3.1 Optimisation de la configuration - mesure du pic Rayleigh

Bien que l'étude bibliographique (chapitre : 1) ait montré que la normalisation par le pic Compton peut être meilleure que celle par le pic Rayleigh [57], l'effet de la normalisation par le pic Rayleigh reste acceptable pour une concentration inférieure à 10 g/L dans une matrice similaire à la nôtre (essentiellement nitrique).

**Remarque :**

Même si la correction par le pic Rayleigh ne répond pas entièrement au domaine analytique étudié, elle sera mise en oeuvre dans le cadre de la poursuite de l'optimisation de cette configuration en raison de l'absence des cibles de ruthénium pour les configurations 2 et 3.

*La correction par le pic Rayleigh sera effectuée dans cette configuration.*

#### I.3.1.1 Position angulaire du détecteur

L'angle du détecteur est diminué progressivement ( $70^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $10^\circ$  voir figure 4.5) pour augmenter l'intensité du pic Rayleigh tout en évitant de saturer le détecteur. Le générateur X et le détecteur sont à 1 mm de l'échantillon de thallium à 1 g/L. Le diamètre du collimateur est de  $700 \mu\text{m}$ . Chaque acquisition dure 500 secondes.

Lorsque l'angle du détecteur diminue de  $70^\circ$  à  $10^\circ$  (figure : 4.7) :

- le pic Rayleigh est de plus en plus intense,
- les pics L du thallium passent par une intensité maximale vers  $30^\circ$ ,
- les pics parasites aux faibles énergies sont de plus en plus intenses.

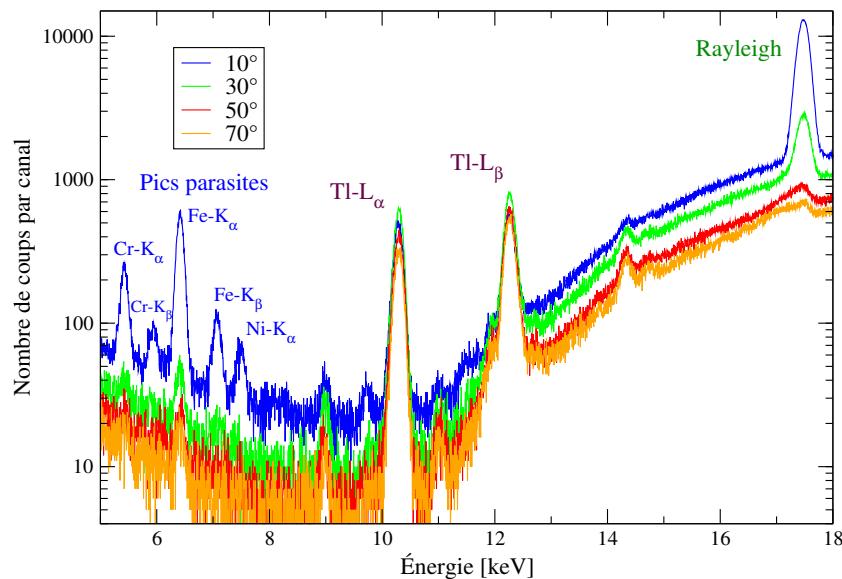


FIGURE 4.7 – Spectres XRF de 500 secondes d'une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 2% en fonction de la position angulaire du détecteur.

En dessous de  $10^\circ$ , le temps mort du détecteur augmente rapidement et le détecteur sature. L'angle choisi pour la suite des études est de  $10^\circ$  car l'intensité du pic Rayleigh est maximale et ce, malgré la présence de pics parasites dus aux éléments chrome, fer et nickel.

### I.3.1.2 Diamètre du collimateur

Le diamètre du collimateur est ensuite optimisé avec une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 2% pour augmenter en priorité l'intensité des pics L du thallium mais aussi pour minimiser les pics parasites. L'intensité des pics L et des pics parasites n'évoluent pas lorsque le diamètre du collimateur augmente (figure : 4.8). L'intensité du pic Rayleigh et le bremstrahlung au-dessus de 15 keV sont en revanche beaucoup plus élevés, augmentant ainsi le temps mort du détecteur par 2,2 (tableau : 4.3).

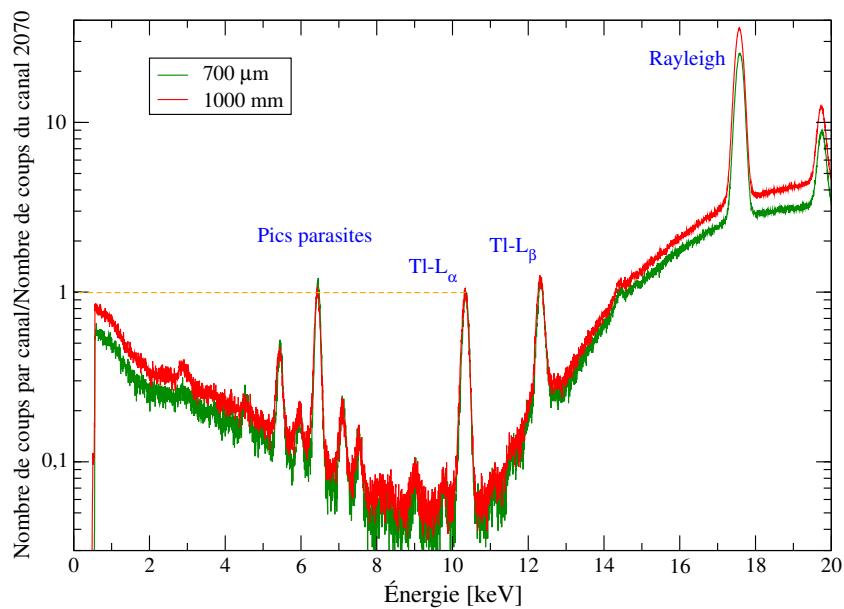


FIGURE 4.8 – Spectres X normalisés d'une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 2% en fonction du diamètre du collimateur.

|                              |                   |                   |
|------------------------------|-------------------|-------------------|
| Diamètre du collimateur [μm] | 700               | 1000              |
| Temps mort du détecteur [%]  | 13,1              | 28,9              |
| Nombre de coups du spectre   | $2,52 \cdot 10^6$ | $4,33 \cdot 10^6$ |

Tableau 4.3 – Temps mort du détecteur et du nombre de coups du spectre pour une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 2% en fonction du diamètre du collimateur.

Un collimateur de diamètre 700 μm sera donc utilisé malgré la présence gênante de pics parasites.

### I.3.1.3 Position des instruments du spectromètre

Comme nous l'avons vu lors de la requalification du système, les instruments doivent être dans cette configuration les plus proches possible de l'échantillon pour :

- augmenter l'intensité des pics de fluorescence X,
- augmenter le rapport signal sur bruit des éléments d'intérêt,
- minimiser le rapport signal sur bruit des pics parasites.

La distance entre l'échantillon et le générateur X, et entre l'échantillon et le détecteur est donc minimale et égale à 1 mm.

### I.3.2 Synthèse des paramètres optimisés

Les paramètres retenus pour la suite de cette configuration sont listés dans le tableau 4.4. La configuration 1 optimisée du spectromètre est montrée en figure 4.9.

| Temps d'analyse | Diamètre du collimateur | Épaisseur du filtre | Cône  | Tension | Intensité        |
|-----------------|-------------------------|---------------------|-------|---------|------------------|
| 300 s           | 700 $\mu\text{m}$       | Mo de 0,1 mm        | étain | 50 kV   | 50 $\mu\text{A}$ |

| Distance tube X-échantillon | Distance échantillon-détecteur | Hauteur tube X | Angle |
|-----------------------------|--------------------------------|----------------|-------|
| 1 mm                        | 1 mm                           | 3 mm           | 10°   |

Tableau 4.4 – Paramètres de la configuration 1 optimisée.

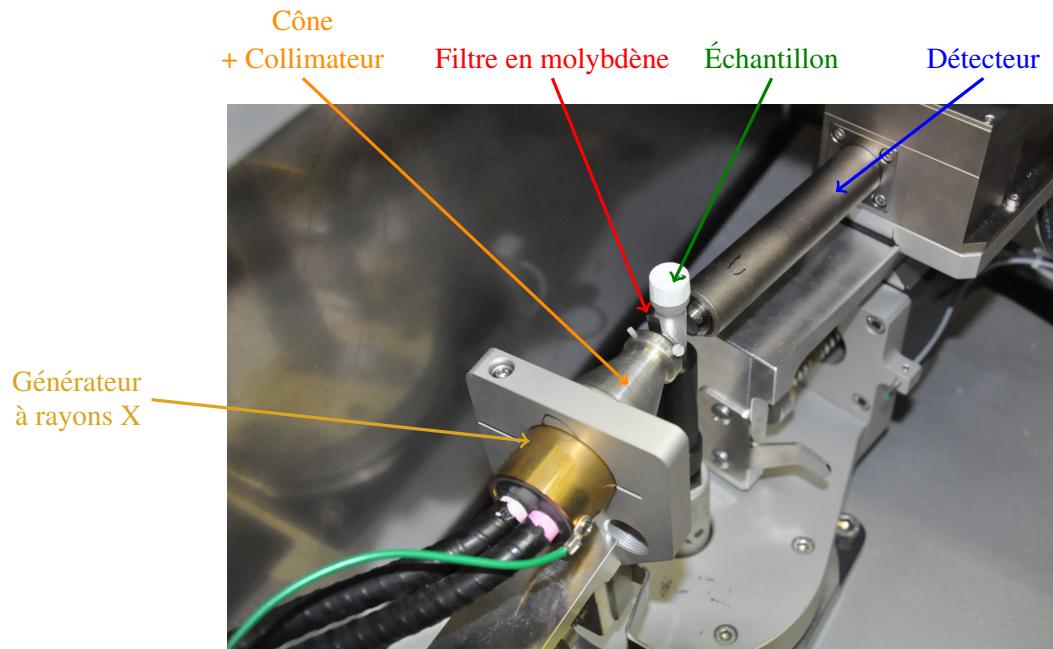


FIGURE 4.9 – Configuration 1 optimisée expérimentalement.

### I.3.3 Limite de détection et limite de quantification

Déterminons à présent la limite de détection et la limite de quantification des éléments thallium et bismuth ainsi que l'élément cuivre puisque aucun pic parasite de cuivre n'est observé sur les spectres XRF ci-dessus. Des solutions étalons mono-élémentaires de très grande pureté de cuivre, de thallium et de bismuth sont diluées avec de l'acide nitrique ultra-pur afin de préparer des solutions monoélémentaires à 0,05 g/L. Lorsque nous expérimenterons la configuration 2, nous verrons que les impuretés présentes dans ces solutions diluées ont une concentration très inférieure au mg/L.

La limite de détection des éléments d'intérêt est calculée selon l'équation 1.15 (page 21) à partir :

- d'une série de 3 acquisitions d'une durée 300 secondes pour une solution mono-élémentaire à 0,05 g/L.
- d'une série de 3 acquisitions d'une durée 300 secondes pour une solution d'acide nitrique à 2 % dite blanc.

Cette solution *blanc* est également dépourvue de la moindre impureté métallique.

La Limite de détection des éléments d'intérêt de la configuration 1 est déterminée selon l'équation 1.15 (page 21). Celle-ci est satisfaisante et est de 7 mg/L pour le cuivre et de 8 mg/L pour le thallium et le bismuth.

| Élément  | $Ld$ [mg/L] |
|----------|-------------|
| Cuivre   | 7           |
| Thallium | 8           |
| Bismuth  | 8           |

Tableau 4.5 – Limite de détection de la configuration 1 avec un filtre en molybdène [78].

La limite de détection a ensuite été évaluée en fonction du temps d’acquisition pour déterminer le temps approprié d’une analyse. Le temps consacré à l’analyse doit être le plus court possible pour pouvoir suivre fréquemment un procédé chimique lors d’une analyse en ligne. La limite de détection de l’élément thallium s’améliore grandement lorsque le temps d’acquisition passe de 30 à 300 secondes. Au-delà d’un temps d’acquisition de 300 secondes, la limite de détection s’améliore moins rapidement (tableau : 4.6 et figure : 4.10). Le temps d’acquisition optimal est alors de 300 secondes.

| Durée d’acquisition [sec] | Limite de détection [mg/L] | Limite de quantification [mg/L] |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 30                        | 39                         | 65                              |
| 60                        | 44                         | 73                              |
| 120                       | 21                         | 35                              |
| 300                       | 8                          | 13                              |
| 500                       | 8                          | 13                              |
| 800                       | 7                          | 12                              |
| 1000                      | 4                          | 6                               |

Tableau 4.6 – Limite de détection du thallium en fonction du temps d’acquisition avec la configuration 1.

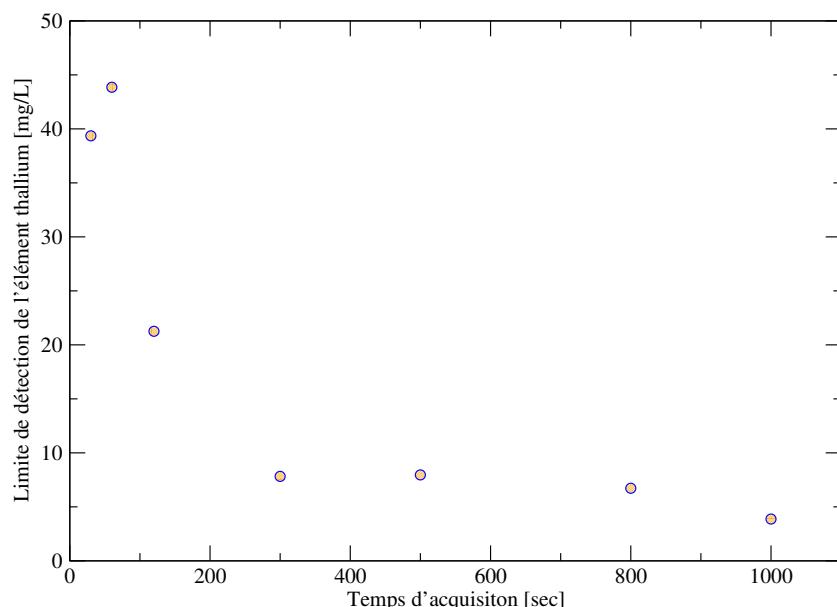


FIGURE 4.10 – Limite de détection du thallium en fonction du temps d’acquisition avec la configuration 1.

La limite de quantification  $L_q$ , définie par C.P. Lienemann [54], est égale à :

$$L_q = \frac{10}{6} \times L_d \quad (4.1)$$

avec  $L_d$  la limite de détection.

La limite de quantification de l'élément thallium est acceptable et inférieure à 13 mg/L lorsque le temps d'acquisition est supérieur ou égal à 300 secondes puisque la concentration minimum des éléments à quantifier est de 20 mg/L (tableau : 4.6).

**Sauf contre-indication, le temps d'acquisition d'un spectre de fluorescence X sera dans la suite de cette thèse de 300 secondes.**

#### I.3.4 Présence d'effets de matrice

Pour déterminer la droite d'étalonnage des éléments thallium et bismuth, nous diluons à plusieurs reprises des solutions étalons mono-élémentaire de thallium à 10 g/L ou de bismuth à 25 g/L par de l'acide nitrique ultra-pur à 2% pour préparer des solutions moins concentrées. Ces solutions sont ensuite analysées durant 300 secondes avec cette première configuration optimisée (§I.3.2 page 124). Nous nous focalisons sur l'élément bismuth pour étudier un domaine analytique plus grand, c'est-à-dire entre 0,05 g/L et 25 g/L.

Lorsque la concentration en bismuth est de plus en plus élevée, l'intensité des pics  $\text{Bi-L}_\alpha$  à 10,83 keV et  $\text{Bi-L}_\beta$  à 13,02 keV augmentent de moins en moins (figure : 4.11). L'intensité de ces pics évoluent peu lorsqu'elle est supérieure à 10 g/L. Les effets de matrice sont donc très marqués. L'intensité du bruit de fond et du pic Rayleigh sont en revanche de plus en plus faibles. Ces baisses d'intensités, particulièrement marquées aux fortes énergies, sont dues à l'absorption de plus en plus élevée de l'élément bismuth (équation : 4.2).

$$\mu_{solution} = \mu_{liquide} + \mu_{éléments lourds} \quad (4.2)$$

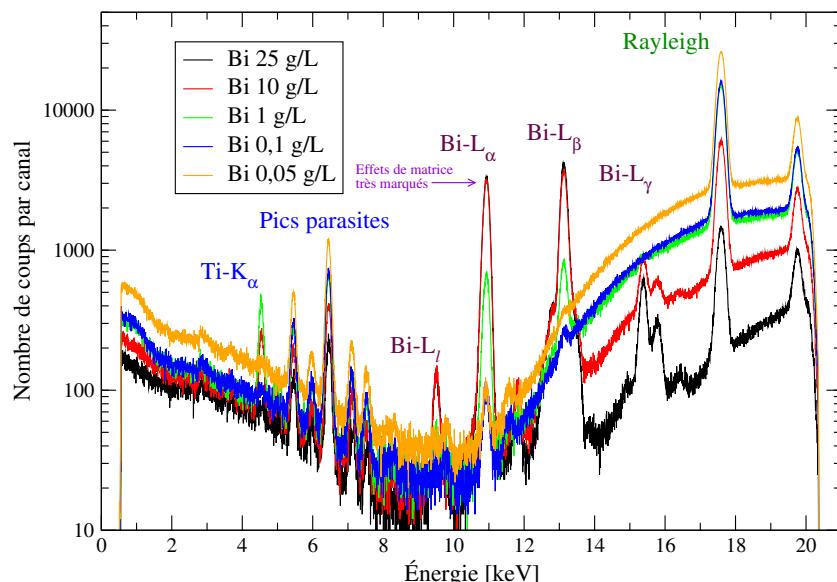


FIGURE 4.11 – Spectres XRF des solutions de bismuth à différentes concentrations.

La quantification des éléments dans un échantillon s'effectue au moyen d'une droite d'étalonnage propre à chaque élément. L'intensité des pics Bi-L <sub>$\alpha$</sub>  ou Tl-L <sub>$\alpha$</sub> , intégrée avec un profil gaussien par le logiciel MCDWIN du spectromètre, n'est pas directement proportionnelle à la concentration de l'élément (figure : 4.12).

Quel que soit l'élément, les points suivent une tendance linéaire pour les concentrations inférieures à 1 g/L et suivent au-delà une tendance non linéaire pour les concentrations les plus fortes.

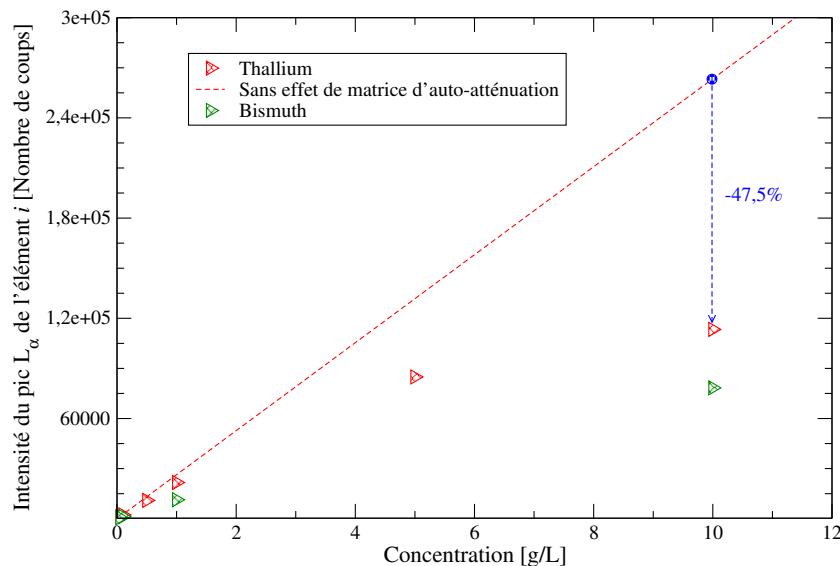


FIGURE 4.12 – Intensité du pic L <sub>$\alpha$</sub>  en fonction de la concentration pour les éléments thallium et bismuth.

Des effets de matrice, plus précisément d'auto-atténuation, existent donc pour les concentrations les plus fortes. À cause de ces effets, l'intensité de fluorescence des pics L <sub>$\alpha$</sub>  diminue de près de 50 % pour une solution à 10 g/L de thallium ou de bismuth (tableau : 4.7).

|  | Thallium à 10 g/L<br>[Nombre de coups par seconde] | Bismuth à 10 g/L<br>[Nombre de coups] |
|--|--|---------------------------------------|
| Intensité mesurée du pic L <sub><math>\alpha</math></sub> - Présence d'effet de matrice                              | 377  | 132468                                |
| Intensité du pic L <sub><math>\alpha</math></sub> sans effet de matrice - <i>extrapolation de la partie linéaire</i> | 719  | 259835                                |
| Diminution [%]   | 47,5   | 49,0                                  |

Tableau 4.7 – Impact des effets d'auto-atténuation sur l'intensité du pic L <sub>$\alpha$</sub>  des éléments thallium et bismuth.

Ces effets non négligeables doivent être corrigés pour quantifier les éléments indépendamment de la concentration des autres éléments.

### I.3.5 Droite d'étalonnage

L'intensité du pic L divisée par l'intensité du pic Rayleigh du molybdène (17,48 keV) est proportionnelle à la concentration de l'élément (figure : 4.13) :

$$\frac{I_i}{I_{Rayleigh}} = a \times C_i + b \quad (4.3)$$

avec  $i$  l'élément,  $a$  et  $b$  les coefficients de la droite d'étalonnage propre à l'élément  $i$ .

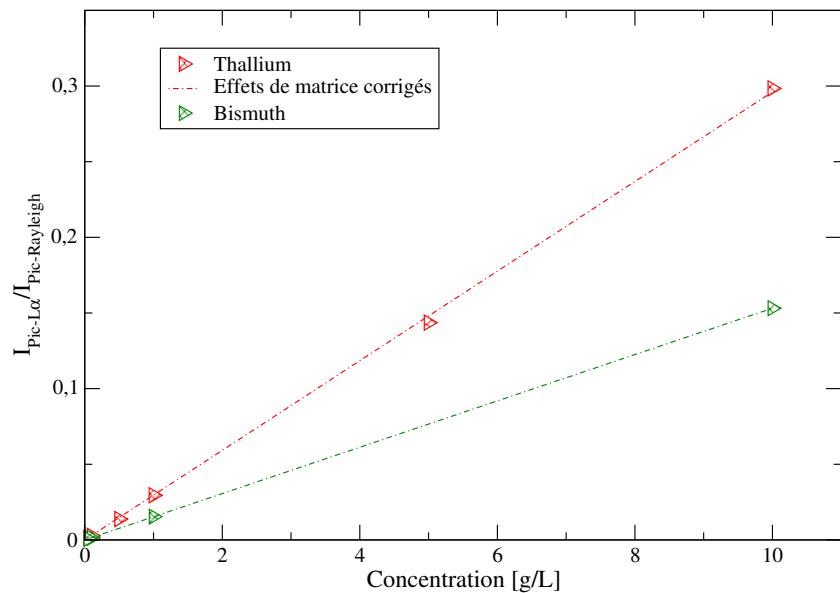


FIGURE 4.13 – Droites d’étalonnage des éléments thallium et bismuth obtenues avec la configuration 1 après correction des effets de matrice par le pic Rayleigh.

Les effets de matrice sont corrigés par le pic Rayleigh jusqu’à 10 g/L pour les éléments cuivre, thallium et bismuth pour un détecteur à rayons X positionné à 10 °. Ces effets ne sont pas corrigés pour les concentrations supérieures à 10 g/L. Les équations des droites d’étalonnage des éléments thallium et bismuth pour cette configuration sont :

$$\frac{I_{Tl-L_\alpha}}{I_{Rayleigh}} = 0,02961 \times C_{Tl} \quad (4.4)$$

$$\frac{I_{Bi-L_\alpha}}{I_{Rayleigh}} = 0,01531 \times C_{Bi} \quad (4.5)$$

Les coefficients de corrélation  $R^2$  sont très satisfaisants dans l’ensemble (tableau : 4.8).

| Élément | Tl     | Bi     |
|---------|--------|--------|
| $R^2$   | 0,9998 | 0,9999 |

Tableau 4.8 – Coefficient de régression des droites d’étalonnage des éléments thallium et bismuth.

**Cette configuration ne répond que partiellement à la demande puisque le domaine de concentration analytique est compris entre 13 mg/L et 10 g/L.**

## II 2<sup>ÈME</sup> configuration : Cible secondaire en ruthénium en sortie du générateur X

La deuxième configuration est maintenant expérimentée avec le spectromètre prototype. Complexes et longues à fabriquer, les cibles en ruthénium destinées à la configuration 2 ou 3 ont été réceptionnées tardivement en milieu de deuxième année de thèse. Puisque les résultats de la configuration 3 obtenus par simulation numérique sont plus prometteurs, cette deuxième configuration a été expérimentée de manière succincte après la configuration 3. La configuration la plus intéressante a pu ainsi être expérimentée, en troisième année de thèse, sur des solutions radioactives d'uranium et de plutonium.

Les essais expérimentaux menés avec cette 2<sup>ème</sup> configuration ont pour objectif de vérifier leur cohérence avec les résultats obtenus par simulation numérique, à savoir : montrer une bonne dissociation des pics de diffusion Compton et Rayleigh, et montrer une faible intensité des pics L et de diffusion. Comme les éléments thallium et bismuth ne sont pas quantifiés jusqu'à 20 g/L avec la première configuration, le domaine analytique est également déterminé pour cette deuxième configuration.

### II.1 Objectifs techniques de la 2<sup>ème</sup> configuration expérimentale

La deuxième configuration a pour objectifs :

1. d'émettre un rayonnement quasi monochromatique le plus intense possible à partir du rayonnement polychromatique du générateur X et d'une cible secondaire en ruthénium, pour disposer de pics L de fluorescence intenses,
2. de minimiser l'angle entre le rayonnement incident et le rayonnement de fluorescence mesuré par le détecteur, afin de dissocier le pic Compton du pic Rayleigh.

### II.2 Description de la 2<sup>ème</sup> configuration expérimentale

Pour que le système expérimental soit semblable à la configuration 2 théorique, une cible secondaire circulaire en ruthénium petite et fine doit être acquise. Les caractéristiques des cibles commercialisées par le fournisseur GOODFELLOW sont données ci-dessous (tableau : 4.9).

| Cible secondaire | Forme géométrique | Dimension | Épaisseur | Prix   |
|------------------|-------------------|-----------|-----------|--------|
| Modélisée        | Circulaire        | 0,8 cm    | 0,5 mm    |        |
| cible 1          | Carrée            | 1 cm      | 1 mm      | 450 €  |
| cible 2          | Circulaire        | 5 cm      | 2 mm      | 2500 € |
| cible 3          | Circulaire        | 7,5 cm    | 3 mm      | 7500 € |

Tableau 4.9 – Cibles secondaires en ruthénium commercialisées par le fournisseur.

Bien que de forme géométrique différente puisque carrée, la cible secondaire la plus adaptée est la cible 1. Cette cible, qui est la plus petite commercialisée et la moins onéreuse, mesure 1,0 cm de côté et 1 mm d'épaisseur, et a une surface environ 2 fois plus grande que la cible modélisée. Pour ne pas interférer avec les éléments présents dans l'échantillon, cette cible est positionnée et orientée avec un support cible en aluminium de grande pureté (99,7%).

Pour exciter davantage l'échantillon avec le faisceau incident indirect et émis par la cible secondaire, les résultats de la modélisation numérique suggèrent notamment de déplacer le détecteur et l'échantillon suivant l'axe y (figure : 4.14). Le spectromètre expérimental étant incapable de déplacer l'échantillon et le détecteur suivant l'axe y au-delà de 0, une solution alternative doit être trouvée. La solution la plus simple consiste à déplacer simultanément le générateur X et la cible secondaire suivant l'axe -y, c'est-à-dire dans le sens opposé.

Comme la position du générateur X ne peut pas être modifiée suivant cet axe par les deux micro-moteurs du spectromètre<sup>b</sup> (chapitre 2), une nouvelle raquette équipée d'une table micrométrique manuelle a donc été fabriquée. Cette raquette permet non seulement de maintenir la cible secondaire devant le générateur X mais aussi de déplacer le générateur X et la cible suivant l'axe  $\pm y$ .

Cette deuxième configuration expérimentale est composée (figures : 4.14 et 4.15) :

- d'un générateur X neuf mais identique à la configuration 1,
- d'un détecteur à rayons X SDD identique à la configuration 1 et orienté à  $90^\circ$  de l'axe de l'échantillon,
- d'un cône en étain et d'un collimateur en étain de diamètre 1 mm pour focaliser le faisceau du générateur X sur la cible secondaire,
- d'une cible secondaire carrée en ruthénium juste en sortie du générateur X d'une épaisseur de 1 mm et de cotés 1 cm pour émettre un rayonnement quasi monochromatique inférieur à 20 keV,
- d'une nouvelle raquette pour maintenir la cible secondaire (pièce rouge),
- d'une table micrométrique fixée à cette nouvelle raquette pour déplacer latéralement le générateur X et la cible secondaire,
- d'un support cible orientable gradué tous les deux degrés entre  $-90^\circ$  et  $90^\circ$  pour orienter le faisceau de rayons X,
- de deux tiges dites de maintien en aluminium (99,7%) et d'une noix pour maintenir le support cible,
- d'un tube d'échantillon en polypropylène de 5 mL et de diamètre 1,2 cm.

**L'excitation de l'échantillon est indirecte avec cette configuration 2.**

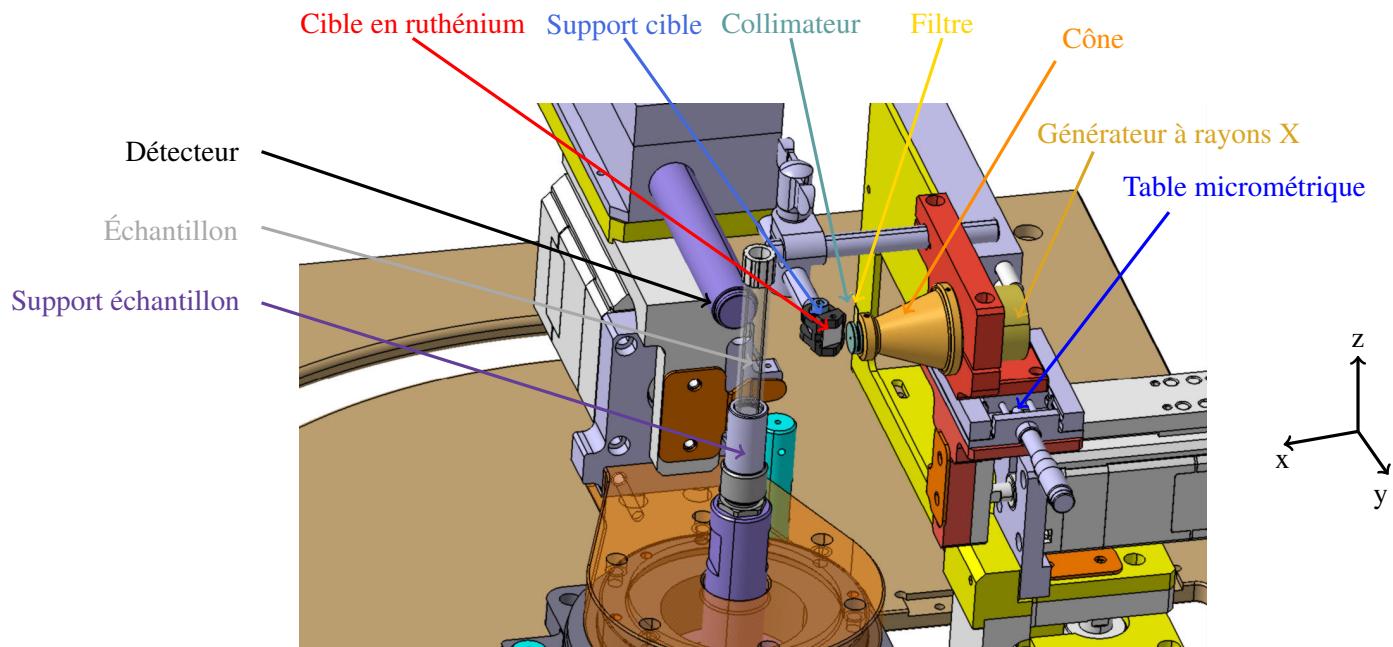


FIGURE 4.14 – Configuration 2 avec une cible secondaire en ruthénium en sortie du générateur X.

b. Le premier moteur contrôle la distance entre le générateur X et l'échantillon (axe X). Le second moteur contrôle quant à lui la hauteur du générateur X (axe Z).

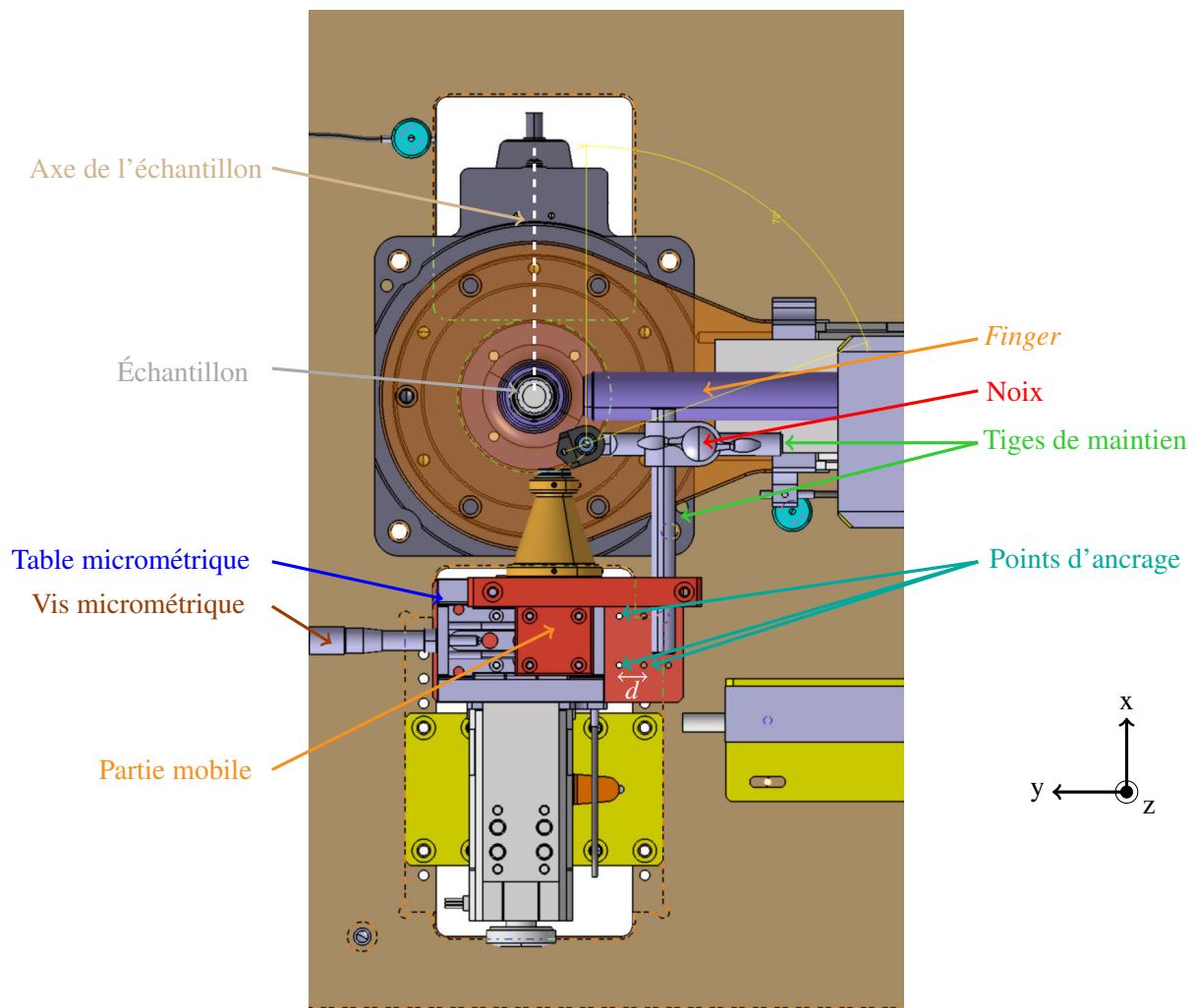


FIGURE 4.15 – Configuration 2 vue de dessus.

Cette table micrométrique est fixée à la raquette avec 4 vis et dispose d'une vis micrométrique manuelle, graduée sur 30 mm et précise à 1/10 mm. Cette vis micrométrique déplace le générateur X par le biais de la raquette (partie mobile) sur deux rails suivant l'axe y. Malgré ce long débattement, pour être certain d'exciter l'échantillon, la raquette est prise large et dispose de divers points d'ancrage pour fixer et déplacer la table micrométrique suivant l'axe  $\pm y$  (figure : 4.15). Ces points d'ancrage sont espacés d'une distance  $d$  de 10 mm. L'axe y de tir du générateur X est donc contrôlé de deux façons :

1. finement, avec la vis micrométrique,
2. grandement, selon le point d'ancrage de la table micrométrique à la raquette.

La table micrométrique est fixée dans un premier temps à la raquette dans l'axe de l'échantillon, en d'autres termes, le centre de la table est aligné avec l'axe de l'échantillon.

Lorsque la graduation de la vis micrométrique est à  $\ll 0 \text{ mm} \gg$ , le générateur X n'est pas dans l'axe de l'échantillon mais est *quasi à droite* de la table, à  $y = -11,5 \text{ mm}$  de l'axe de l'échantillon. L'expression *quasi à droite* signifie que la raquette supérieure (partie mobile) est à quelques millimètres du bord de cette table.

La cible secondaire est maintenue à la raquette du générateur X (pièce rouge) par un support cible (pièce noire), deux tiges graduées à l'échelle du millimètre, et une noix. Ces éléments, qui sont en aluminium, orientent et positionnent la cible secondaire. La cible secondaire en ruthénium est d'abord orientée avec le support cible puis, est alignée et placée le plus proche possible de la fenêtre du générateur X avec les tiges de maintien. Lorsque

la cible est correctement positionnée, le système est bloqué au moyen de la noix. La position et l'orientation de ces différentes pièces, facilement identifiables, permet de reconfigurer le système ultérieurement avec précision. La reconfiguration ultérieure du système est alors simple et rapide.

### II.3 Expérimentation de la configuration 2

Les éléments du spectromètre sont placés et orientés étape par étape conformément aux paramètres optimaux obtenus par modélisation numérique. Le support de la cible secondaire est tout d'abord orienté à  $20^\circ$ . Le détecteur à rayons X est ensuite positionné à 1 mm de la surface de l'échantillon et à  $90^\circ$  de l'axe du générateur X pour minimiser l'angle entre le rayonnement incident et le rayonnement de fluorescence mesuré par le détecteur. La raquette du générateur X est progressivement avancée vers l'échantillon jusqu'à l'effleurement entre la noix et le support du détecteur "finger" (figure : 4.15). Le générateur X se trouve alors à 34 mm<sup>c</sup> de la surface de l'échantillon. L'axe de tir du générateur X est enfin décalé avec la table micrométrique de 0,4 cm suivant l'axe -y. L'échantillon placé est composé de thallium à 5 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> 2-5%.

En observant le système, on s'aperçoit que la cible est insuffisamment positionnée à droite pour exciter l'échantillon. Il semble que le faisceau de photons X émis par la cible secondaire passe à gauche de l'échantillon (figure : 4.16). Le décalage de -0,4 cm préconisé par la simulation numérique est inapproprié dans la mesure où l'échantillon est plus éloigné de la cible secondaire dans la configuration expérimentale que dans la configuration numérique, ceci à cause :

- de l'encombrement du support cible secondaire,
- de la noix qui empêche le rapprochement de la cible.

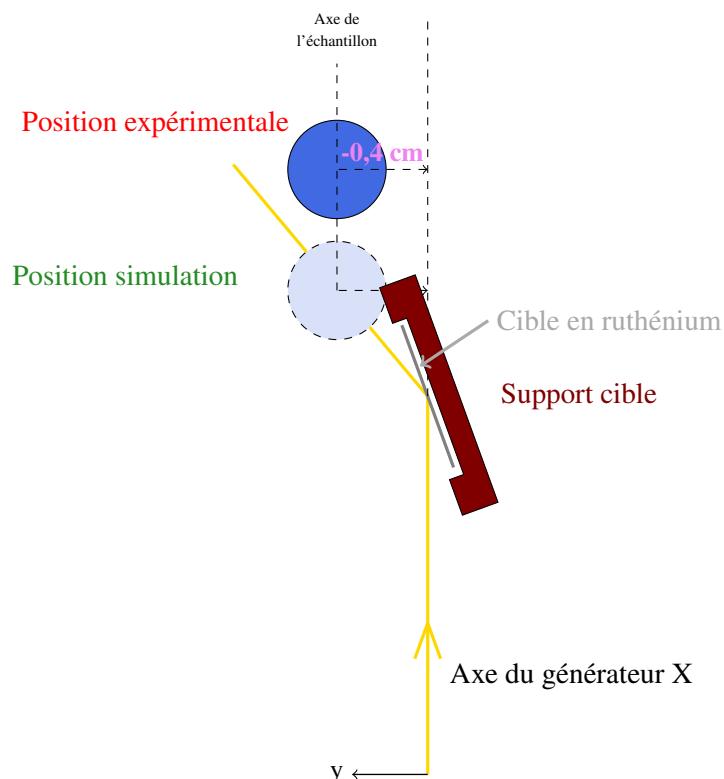


FIGURE 4.16 – Échantillon de la configuration 2 non excité par le rayonnement incident.

c. Position affichée par l'interface graphique de 40 mm

Par conséquent, l'axe du générateur X est déplacé, suivant l'axe -y, à droite de la table micrométrique pour irradier plus l'échantillon. Cette position axiale non graduée ( $y \sim -13$  mm) est prise temporairement. La tension et l'intensité du générateur X sont respectivement de 50 kV et de 50  $\mu$ A.

Le spectre de fluorescence X, acquis durant 300 secondes, montre avec cette nouvelle position (figure : 4.17) :

- des pics L de thallium de faible intensité,
- des pics de diffusion Compton et Rayleigh dissociés, mais de faible intensité,
- un bruit de fond constant.

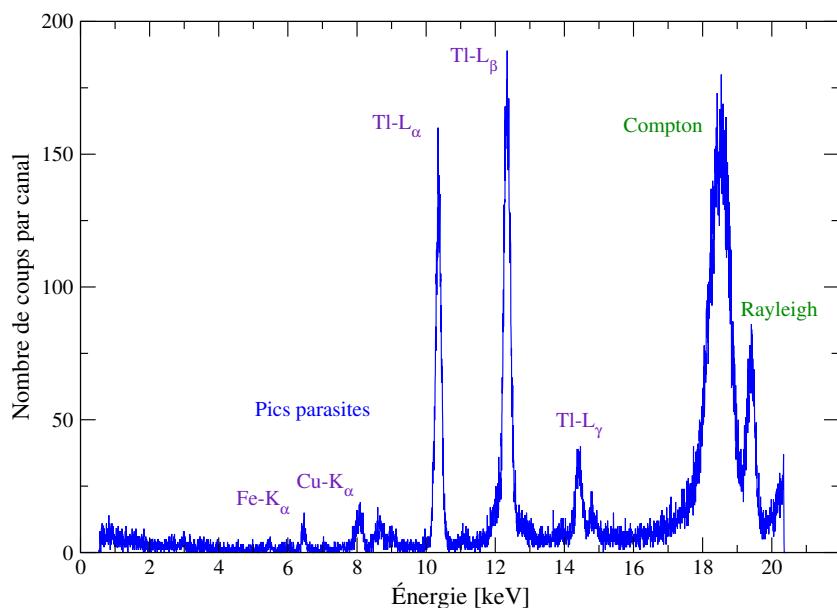


FIGURE 4.17 – Spectre de fluorescence X expérimental d'une solution de thallium à 5 g/L avec un générateur X positionné à droite de la table micrométrique.

Conformément à la modélisation, le pic Compton est visible et dissocié du pic Rayleigh avec cette deuxième configuration. L'intensité du pic Compton est supérieure à l'intensité du pic Rayleigh. Le pic Compton pourrait alors être utilisé pour corriger les effets de matrice.

| Éléments,<br>concentrations | Intensité du pic Tl-L <sub><math>\alpha</math></sub> |                 |                               |
|-----------------------------|--|-----------------|-------------------------------|
|                             | Configuration 2                                      | Configuration 1 | Différence<br>d'intensité [%] |
| Expérimentale [nb de coups] | Tl à 5 g/L   | 5323            | 76667                         |

Tableau 4.10 – Intensité du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  mesurée avec la configuration 2 actuelle et la configuration 1 optimisée pour une solution de thallium à 5 g/L dans HNO<sub>3</sub> à 5% durant 300 secondes.

De plus, nous remarquons, à l'image de la première configuration expérimentale, la présence de pics parasites de fer et de cuivre.

Malgré la faible intensité des pics L et de diffusion obtenue avec cette deuxième configuration par rapport à la première configuration (tableau : 4.10), celle-ci continue d'être développée dans la mesure où le pic de diffusion Compton est dissocié du pic Rayleigh, rendant théoriquement possible la correction des effets de matrice par le pic Compton.

De peur que l'intensité des pics L de fluorescence soit inférieure à l'intensité des pics de conversion interne lors de l'analyse des solutions d'uranium ou de plutonium, le système est optimisé en priorité pour intensifier les pics L de fluorescence des éléments thallium et bismuth. Le rapport signal sur bruit des pics  $L_\alpha$  y est maintenu ou augmenté. Les paramètres étudiés et optimisés sont : la distance entre l'échantillon et le détecteur, le diamètre du collimateur et la position axiale y du générateur X. Comme cette configuration est *a priori* de faible intérêt en raison de la faible intensité des pics L, les pics parasites de fer et cuivre ne sont pas minimisés.

### II.3.1 Optimisation de la distance entre l'échantillon et le détecteur X

La distance entre l'échantillon et le détecteur est optimisée, avec une solution de thallium à 5 g/L, en fonction de l'intensité du pic  $Tl-L_\alpha$ . Le détecteur est orienté à 90° de l'axe du générateur X et est éloigné progressivement de l'échantillon de : 1 mm, 4 mm puis 6 mm. De nouveau, le générateur X est positionné à droite de la table micrométrique et la cible secondaire est orientée à 20°.

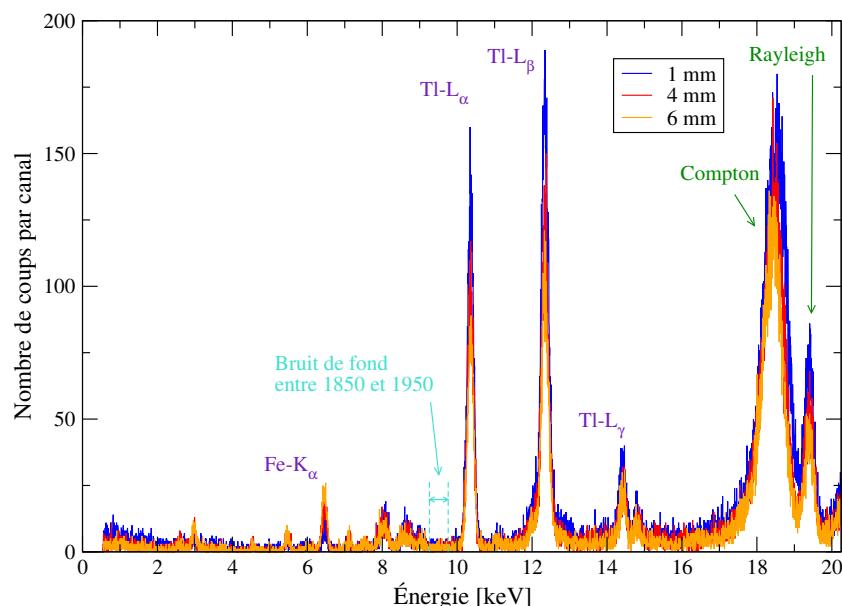


FIGURE 4.18 – Spectre X d'une solution de thallium à 5 g/L acquis durant 300 secondes, pour différentes distances entre l'échantillon et le détecteur X.

L'intensité des pics L et des pics Compton et Rayleigh décroît lorsque le détecteur s'éloigne de l'échantillon (figure : 4.18 et tableau : 4.11). L'intensité  $Tl-L_\alpha$  diminue de près de 27% quand le détecteur s'écarte de l'échantillon de 1 mm à 4 mm. Le rapport signal sur bruit du pic  $Tl-L_\alpha$ , calculé selon l'équation 4.6, est quant à lui semblable. Le détecteur doit alors être proche de l'échantillon pour que l'intensité des pics L et le rapport signal sur bruit soient maximaux. La distance optimale entre l'échantillon et le détecteur est donc de 1 mm.

|                                   | Détecteur à 1 mm | Détecteur à 4 mm |
|-----------------------------------|------------------|------------------|
| Intensité du pic $Tl-L_\alpha$    | 5323             | 3894             |
| Signal/Bruit du pic $Tl-L_\alpha$ | 26,0             | 27,2             |

Tableau 4.11 – Intensité et rapport signal sur bruit du pic  $L_\alpha$  de l'élément thallium en fonction de la position du détecteur.

$$\frac{S}{B} = \frac{\text{Aire du pic } Tl-L_\alpha}{\sum \text{Bruit de fond entre les canaux 1850-1950}} \quad (4.6)$$

### II.3.2 Optimisation du diamètre du collimateur

Le diamètre du collimateur du générateur X est optimisé avec un collimateur en étain de 1 mm et de 2 mm. Les autres paramètres de la configuration ne sont pas modifiés, tels que la position du générateur X, l'orientation de la cible ou la tension et l'intensité du générateur X.

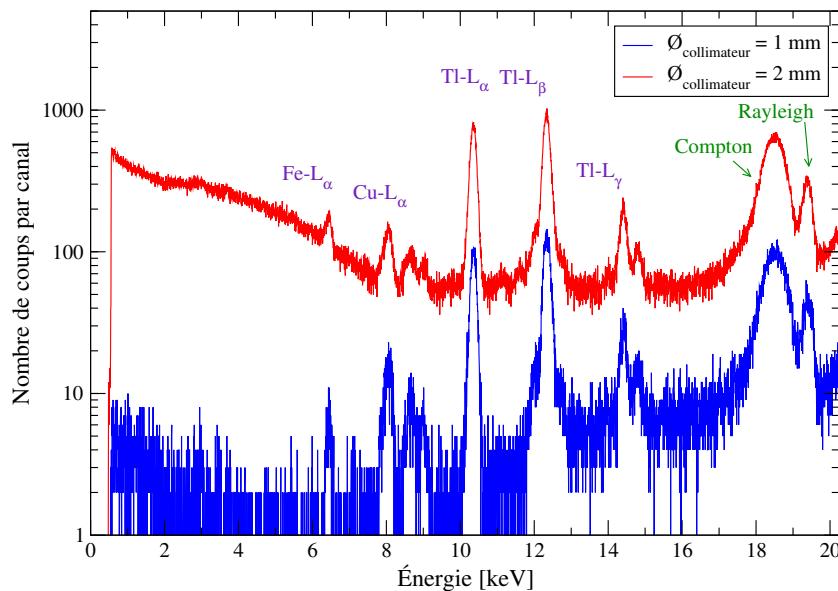


FIGURE 4.19 – Spectre X d'une solution de thallium à 5 g/L acquis durant 300 secondes en fonction du diamètre du collimateur.

L'intensité des pics L de l'élément thallium et des pics de diffusion Compton et Rayleigh augmente lorsque le diamètre du collimateur passe de 1 mm à 2 mm (figure : 4.19 et tableau : 4.12). Avec un collimateur de 2 mm, l'intensité du pic Tl-L<sub>α</sub> est environ 5,5 fois plus élevée et le rapport signal sur bruit de ce pic est environ 5 fois plus faible. Le diamètre du collimateur le plus adapté serait alors en principe de 1 mm en raison de la baisse du rapport signal sur bruit pour un collimateur de 2 mm. Or, si le rayonnement avec un collimateur de 2 mm est filtré par de l'aluminium ou du cuivre, on peut espérer un rapport signal sur bruit du pic Tl-L<sub>α</sub> plus élevé et peut-être comparable au rapport S/B d'un collimateur de 1 mm, tout en ayant une intensité du pic Tl-L<sub>α</sub> supérieure. C'est pourquoi, un collimateur de 2 mm est choisi.

|                              | Intensité du pic Tl-L <sub>α</sub> | Signal/Bruit du pic Tl-L <sub>α</sub> |
|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Collimateur de diamètre 1 mm | 5323                               | 26,0                                  |
| Collimateur de diamètre 2 mm | 30189                              | 5,3                                   |

Tableau 4.12 – Intensité et rapport signal sur bruit du pic Tl-L<sub>α</sub> en fonction du diamètre du collimateur.

### II.3.3 Optimisation de la position axiale y du générateur X

Pour disposer d'une plage axiale y du générateur X entièrement graduée et plus désaxée par rapport à l'axe de l'échantillon, la table micrométrique est disjointe de la raquette et décalée suivant l'axe -y d'un point d'ancre. La table micrométrique n'est alors plus centrée par rapport à l'axe de l'échantillon mais déplacée vers la droite de 10 mm. La plage axiale y graduée du générateur X est ainsi comprise entre -21,5 mm (vis micrométrique à 0 mm) et 8,5 mm (vis micrométrique à 30 mm).

Positionné au début à -21,5 mm, l'axe y du générateur X est progressivement rapproché de l'axe de l'échantillon jusqu'à -14,5 mm. Lors de ce rapprochement, l'intensité du pic Tl-L<sub>α</sub> augmente, de 18613 à 39530 coups, soit

environ un facteur 2 (figure : 4.20). Le rapport signal sur bruit du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  diminue de 30,4 à 15,8, c'est-à-dire environ un facteur 2 (figure : 4.21). Étrangement, le rapport signal sur bruit du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  évolue dans le sens contraire de l'intensité de ce pic. Si on souhaite une intensité Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  plus élevée qu'avec une vis réglée à 0 mm et un rapport signal sur bruit élevé, la position axiale du générateur X la plus adaptée est alors une position intermédiaire.

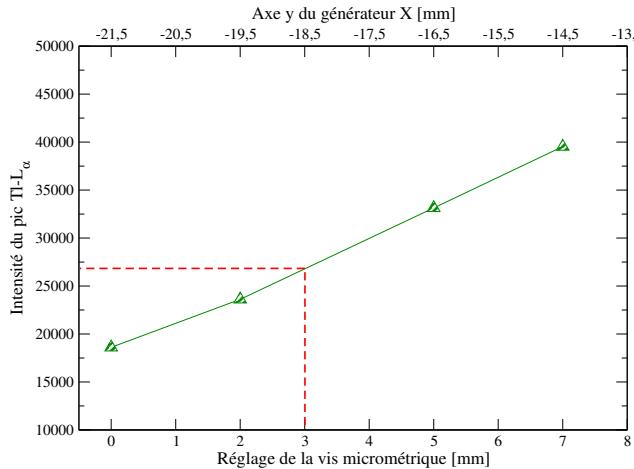


FIGURE 4.20 – Intensité du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  en fonction du réglage de la vis micrométrique.

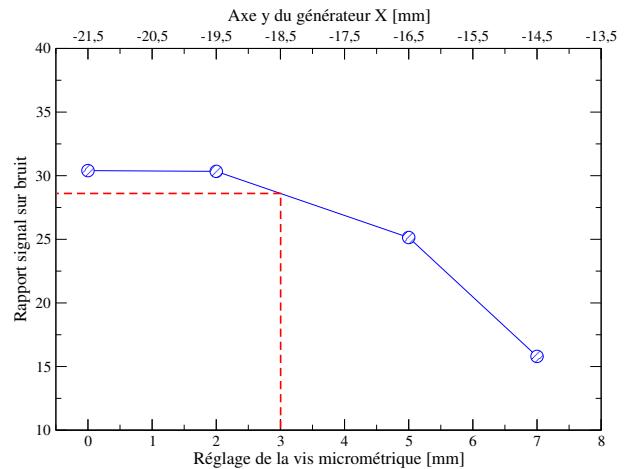


FIGURE 4.21 – Rapport signal sur bruit du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  en fonction du réglage de la vis micrométrique.

Cette position peut correspondre à une vis micrométrique réglée à 3 mm puisque au-delà le rapport signal sur bruit du pic baisse fortement. Par interpolation linéaire des graphiques ci-dessus, l'intensité et le rapport signal sur bruit du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  sont respectivement estimées à 26755 coups et 28,5 (tableau : 4.13). Finalement, par rapport à une vis paramétrée à 0 mm, le pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  est 40 % plus intense.

| Vis micrométrique à 3 mm | Intensité Tl-L <sub><math>\alpha</math></sub> [coups] | Rapport signal sur bruit |
|--------------------------|---|--------------------------|
| Estimation               | 26755   | 28,5                     |

Tableau 4.13 – Intensité et rapport signal sur bruit du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  estimés par interpolation linéaire pour une vis micrométrique réglée à 3 mm.

La position axiale y du générateur X la plus adaptée est alors -18,5 mm.

### II.3.4 Ajout d'un filtre

L'utilité d'un filtre en cuivre ou en aluminium en sortie du générateur X est évaluée avec un collimateur de 2 mm et une position axiale y du générateur X à droite de la table micrométrique ( $\sim -23$  mm) en mesurant le rapport signal sur bruit du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub> . Les filtres utilisés, identiques à ceux de la configuration 1, diminuent le bruit de fond du rayonnement polychromatique du générateur X.

#### Filtre en cuivre

Comme nous l'avons vu précédemment, les filtres en cuivre réduisent principalement le bruit de fond aux fortes énergies (10-15 keV) (figure : 4.22). Deux épaisseurs de filtre en cuivre sont testées : 0,1 mm et 0,2 mm. En utilisant un filtre en cuivre d'une épaisseur de 0,1 mm (tableau : 4.14), l'intensité du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  diminue de près de 66% alors que le rapport signal sur bruit augmente environ de 64%. L'intensité du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  diminue également de près de 65 % en remplaçant le filtre de 0,1 mm par un filtre en cuivre de 0,2 mm. Le rapport signal sur bruit diminuant d'un facteur 1,8, un filtre en cuivre de 0,2 mm est donc moins intéressant.

Seule l'utilisation d'un filtre en cuivre d'une épaisseur de 0,1 mm augmente le rapport signal sur bruit. Ce filtre est donc le filtre en cuivre le plus adapté.

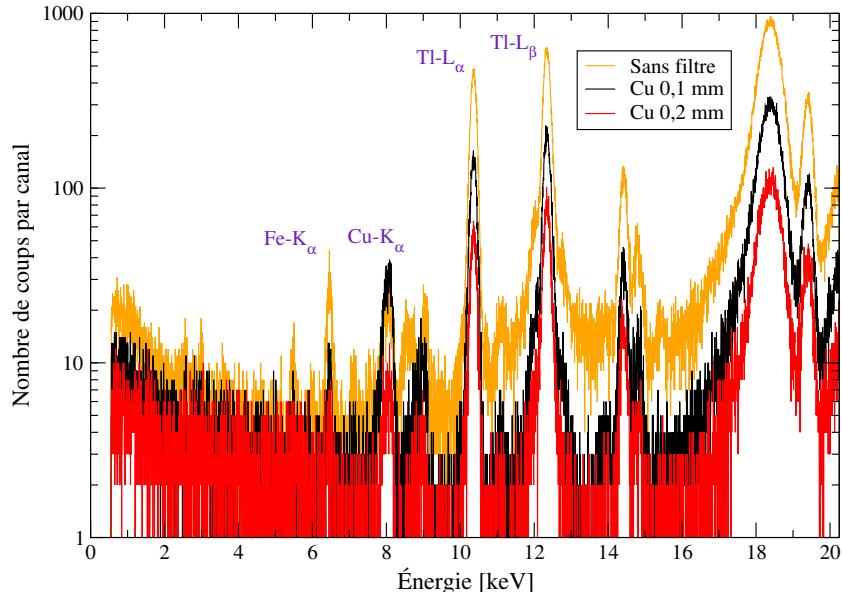


FIGURE 4.22 – Spectre X d'une solution de thallium à 5 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  2-5% acquis durant 300 secondes pour différentes épaisseurs du filtre de cuivre.

|  | Sans filtre | Filtre Cu 0,1 mm | Filtre Cu 0,2 mm |
|--|-------------|------------------|------------------|
| Intensité du pic $\text{Tl-L}_\alpha$                | 18341       | 6082             | 2084             |
| Rapport signal sur bruit du pic $\text{Tl-L}_\alpha$ | 33,9        | 55,7             | 30,2             |

Tableau 4.14 – Intensité et rapport signal sur bruit du pic  $\text{Tl-L}_\alpha$  en fonction de l'épaisseur du filtre de cuivre.

### Filtre en aluminium

Évaluons un autre type de filtre. Trois filtres en aluminium de 0,25 mm, 0,5 mm et 0,7 mm sont expérimentés successivement. À l'image de la requalification du prototype, ces filtres réduisent le bruit de fond aux faibles énergies ( $< 8 \text{ keV}$ ) (figure : 4.23). L'intensité du pic  $\text{Tl-L}_\alpha$  diminue de plus en plus lorsque l'épaisseur du filtre en aluminium s'accroît (tableau : 4.15). Quant au rapport signal sur bruit, il diminue puis augmente. C'est avec un filtre en aluminium de 0,25 mm que le rapport signal sur bruit est le plus faible, égal à 29,6. Le filtre en aluminium présentant le rapport signal sur bruit le plus intéressant (51,0), a une épaisseur de 0,7 mm, épaisseur la plus adaptée.

|  | Sans filtre | Filtre Al 0,25 mm | Filtre Al 0,5 mm | Filtre Al 0,7 mm |
|--|-------------|-------------------|------------------|------------------|
| Intensité du pic $\text{Tl-L}_\alpha$                | 18341       | 16592             | 14293            | 12495            |
| Rapport signal sur bruit du pic $\text{Tl-L}_\alpha$ | 33,9        | 29,6              | 49,8             | 51,0             |

Tableau 4.15 – Intensité et rapport signal sur bruit du pic  $\text{Tl-L}_\alpha$  en fonction de l'épaisseur du filtre d'aluminium.

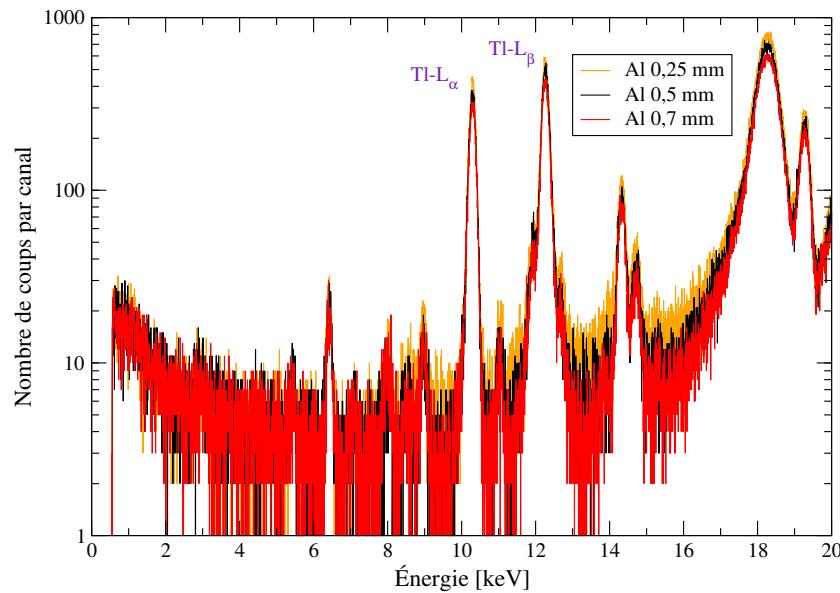


FIGURE 4.23 – Spectre X d’une solution de thallium à 5 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 2-5% acquis durant 300 secondes pour différentes épaisseurs du filtre d’aluminium.

### Sélection et utilité du filtre

Bien que l’intensité du pic  $\text{Tl-L}_\alpha$  soit environ 2 fois plus élevée avec un filtre en aluminium de 0,7 mm, le filtre le plus adapté est le filtre en cuivre de 0,1 mm en raison de son rapport signal sur bruit supérieur (55,7) et d’un bruit de fond plus faible à une énergie de 14-15 keV, correspondant à la position des pics de fluorescence des transuraniens.

Déterminons maintenant son utilité. Un filtre en cuivre de 0,1 mm avec un collimateur de 2 mm apporte une intensité et un rapport signal sur bruit du pic  $\text{Tl-L}_\alpha$ , plus élevés qu’avec un collimateur de 1 mm sans filtre (tableau : 4.16). Grâce à ces optimisations supplémentaires, l’intensité du pic  $\text{Tl-L}_\alpha$  est 14% plus élevée et le rapport signal sur bruit de ce pic est multiplié par 2,14. L’utilisation d’un filtre en cuivre, de 0,1 mm d’épaisseur, est alors pertinente et montre que l’hypothèse formulée au paragraphe II.3.2 est vérifiée.

|                    | $\varnothing_{\text{Collimateur}}$ | Filtre           | Intensité $\text{Tl-L}_\alpha$ | Rapport signal sur bruit $\text{Tl-L}_\alpha$ |
|--------------------|------------------------------------|------------------|--------------------------------|---|
| Avant optimisation | 1 mm                               |                  | 5323                           | 26,0  |
| Après optimisation | 2 mm                               | filtre Cu 0,1 mm | 6082                           | 55,7  |

Tableau 4.16 – Intensité et rapport signal sur bruit du pic  $\text{Tl-L}_\alpha$  obtenus après optimisation du diamètre du collimateur et de la composition et de l’épaisseur du filtre.

### II.3.5 Synthèse des paramètres optimisés

Les paramètres optimisés de la configuration 2 par modélisation numérique ou par expérimentation sont résumés dans le tableau ci-dessous 4.17. La photographie de la configuration 2 expérimentale est montrée en figure 4.24.

| Distance entre le détecteur et l'échantillon [mm] | Distance entre le générateur X et l'échantillon [mm] | Diamètre du collimateur [mm] | Position axiale y du générateur X [mm] | Filtre (Composition, Épaisseur) | Angle cible Ru [°] | Tension du générateur X [kV] |    |
|---|--|------------------------------|--|---------------------------------|--------------------|------------------------------|----|
| Paramètre optimal                                 | 1 mm   | 40 mm                        | 2 mm                                   | -18,5 mm                        | Cu de 0,1 mm       | 20                           | 50 |

Tableau 4.17 – Paramètres optimisés de la deuxième configuration.

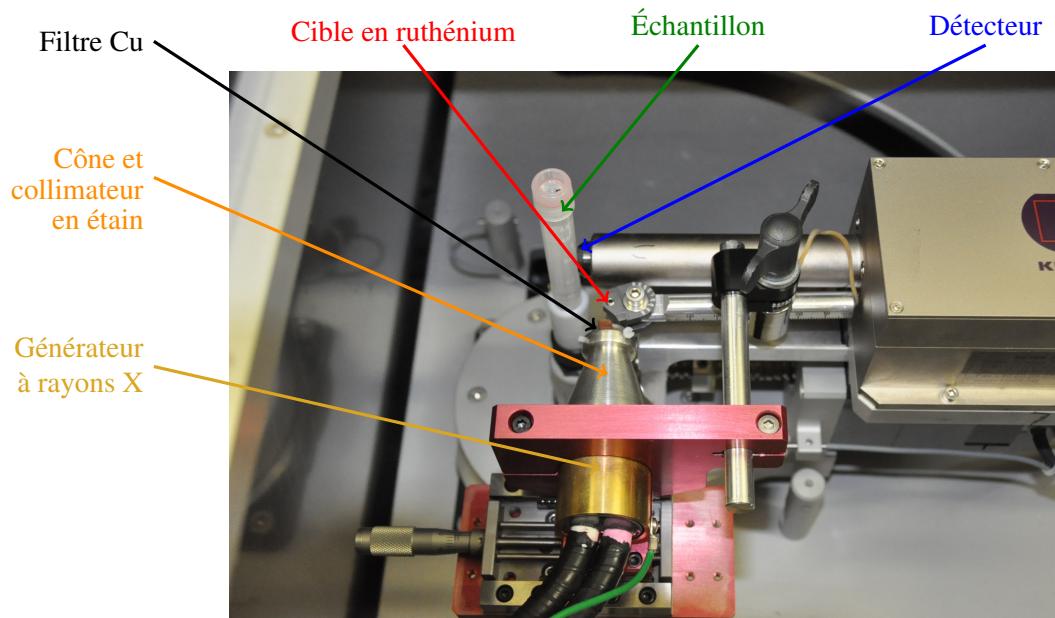


FIGURE 4.24 – Configuration 2 optimisée.

### II.3.6 Limite de détection

En accord avec les optimisations précédentes, l'axe y du générateur X est disposé à -18,5 mm de l'axe de l'échantillon, et le détecteur est orienté à 90° et à 1 mm de la surface de l'échantillon. Un collimateur de 2 mm et un filtre de cuivre de 0,1 mm sont utilisés. La tension et l'intensité du générateur X, et l'orientation de la cible secondaire sont inchangées. La limite de détection est estimée de manière approximative avec une solution de bismuth à 0,05 g/L.

Le spectre de fluorescence X de cette solution acquis durant 1000 secondes montre les pics L<sub>α</sub> et L<sub>β</sub> de l'élément bismuth respectivement à 10,83 keV et 13,02 keV (figure : 4.25). La limite de détection de l'élément bismuth est alors inférieure à 50 mg/L lorsque le temps d'acquisition est de 1000 secondes.

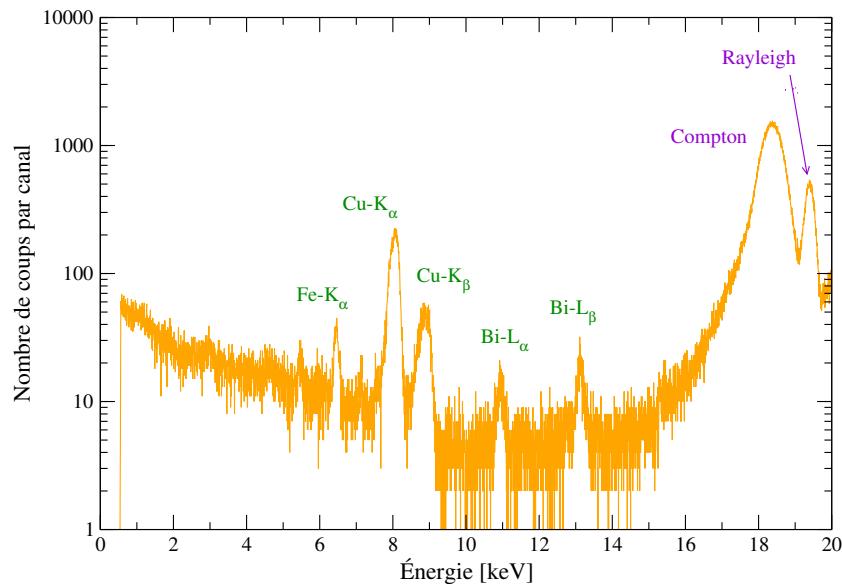


FIGURE 4.25 – Spectre X d'une solution de bismuth à 0,05 g/L acquis durant 1000 secondes.

### II.3.7 Incertitude des mesures - étude de la répétabilité et de la reproductibilité

Avant de procéder à la quantification de diverses solutions inactives, l'incertitude de mesure, qui est une information essentielle pour évaluer la qualité et la fiabilité d'une acquisition, est déterminée. L'incertitude globale est composée de diverses incertitudes ou sources d'erreurs provenant de :

- la confection des échantillons,
- la stabilité des instruments,
- la position des composants du système (générateur X, échantillon, détecteur . . .).

**II.3.7.1 Incertitude sur la confection des solutions "filles "** Les échantillons sont confectionnés à partir de solutions étalons certifiées - MRC - Techlab ou O2Si (tableau : 4.18).



#### Encadré 4.3 : Matériau de référence certifié - MRC

Un matériau de référence est accompagné d'un certificat dont une valeur de la propriété est certifiée par une procédure qui établit son raccordement à une réalisation exacte de l'unité dans laquelle les valeurs de propriété sont exprimées et pour laquelle chaque valeur certifiée est accompagnée d'une incertitude à un niveau de confiance donné [88].

| Solution étalon | Concentration [g/L] | Incertitude absolue [mg/L] | Incertitude relative [%] | Matrice               | 1 <sup>ière</sup> impureté [mg/L] | Fournisseur |
|-----------------|---------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-------------|
| Thallium        | 1,000               | 50                         | 5                        | 2-5% HNO <sub>3</sub> | <0,2                              | Techlab     |
| Thallium        | 9,980               | 499                        | 5                        | 2-5% HNO <sub>3</sub> | <0,2                              | Techlab     |
| Bismuth         | 1,000               | 50                         | 5                        | 2-5% HNO <sub>3</sub> | <0,2                              | Techlab     |
| Bismuth         | 10,00               | 500                        | 5                        | 10% HNO <sub>3</sub>  | <0,2                              | Techlab     |
| Bismuth         | 25,00               | 342                        | 1,3                      | 10% HNO <sub>3</sub>  | Zn à 0,02                         | O2Si        |

Tableau 4.18 – Taux d’impureté présent dans les solutions étalons.

Ces solutions présentent un degré de pureté élevé, puisque le taux en impuretés est largement en dessous du mg/L. Comme la limite de détection est avec cette configuration de l’ordre de plusieurs dizaines de mg/L pour les éléments ayant un numéro atomique élevé, ces impuretés ne seront pas visibles.

Pour élaborer des solutions dites “filles” à des concentrations intermédiaires ou multiélémentaires, des solutions étalons ont été diluées à l’acide nitrique HNO<sub>3</sub> à 2% ou ont été mélangées. Cette solution d’acide nitrique à 2% a été préparée au moyen d’acide nitrique pur à 69% et d’eau ultra-pure de type I avec un matériel standard, à savoir : une pipette électronique étalonnée et une fiole jaugée de 50 mL. L’eau ultra-pure de type I est produite à partir de l’eau du robinet par un dispositif électronique de purification combinant : une résine échangeuse d’ions, un charbon actif synthétique, une lampe à photo-oxydation U.V. et une membrane de filtration. Cette eau présente une conductivité électrique de 18,2 MΩ.cm à 25°C, une teneur en carbone organique total (C.O.T.) inférieure à 10 µg/g et une teneur en impuretés métalliques inférieure à 0,01 mg/L. Les pipettes utilisées font partie des ESM - *équipement surveillance de mesure* - et sont régulièrement contrôlées par gravimétrie pour déterminer la justesse et la reproductibilité des volumes prélevés. La justesse et la reproductibilité diffèrent selon le volume prélevé (tableau : 4.19). À l’exception de quelques solutions dont le volume prélevé est inférieur à 50 µL, l’incertitude totale sur le volume prélevé, qui est la somme de la justesse et de la reproductibilité, est alors de 3% :

$$U_{\text{Volume}} = U_{\text{Justesse}} + U_{\text{Reproductibilité}} \quad (4.7)$$

avec  $U$  l’incertitude de la répétabilité ou de la reproductibilité.

| Domaine de prélèvement de la pipette | U <sub>Justesse</sub> [%] | U <sub>Reproductibilité à 2σ</sub> [%] |
|--------------------------------------|---------------------------|--|
| Volume <50 µL                        | 3,0                       | 1,5                                    |
| Volume >50 µL                        | 1,5                       | 1,5                                    |

Tableau 4.19 – Précision des pipettes utilisées.

Déterminons maintenant l’incertitude relative de la concentration d’un élément i dans une solution fille, obtenue par dilution ou par mélange. La concentration d’un élément i dans une solution fille est :

$$C_{\text{i-fille}} = \frac{C_{\text{solution étalon-i}} * V_{\text{solution étalon}_i}}{V_{\text{acide}} + \sum_{i,j} V_{\text{solution étalon}_{i,j}}} \quad (4.8)$$

avec  $C_{\text{solution étalon-i}}$  la concentration de l’élément i dans la solution étalon,  $V_{\text{solution étalon}_i}$  le volume prélevé de la solution étalon composée par l’élément i,  $V_{\text{acide}}$  le volume prélevé d’acide pour procéder à une dilution et  $V_{\text{solution étalon}_j}$  le volume prélevé d’une autre solution étalon composée par l’élément j.

L'incertitude relative composée sur la concentration de l'élément solide  $i$  de la solution "fille" est alors la somme quadratique des incertitudes :

$$\frac{\Delta C_{i-fille}}{C_{i-fille}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{\text{solution étalon-}i}}{C_{\text{solution étalon-}i}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{solution étalon-}i}}{V_{\text{solution étalon-}i}}\right)^2 + \frac{\Delta V_{\text{acide}}^2 + \sum_{i,j} \Delta V_{\text{solution étalon}_{i,j}}^2}{\left(V_{\text{acide}} + \sum_{i,j} V_{\text{solution étalon}_{i,j}}\right)^2}} \quad (4.9)$$

en développant le dernier terme, on obtient,

$$\frac{\Delta C_{i-fille}}{C_{i-fille}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{\text{solution étalon-}i}}{C_{\text{solution étalon-}i}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{solution étalon-}i}}{V_{\text{solution étalon-}i}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{acide}}}{V_{\text{acide}} + \sum_{i,j} V_{\text{solution étalon}_{i,j}}}\right)^2 + \left(\frac{\sum_{i,j} \Delta V_{\text{solution étalon}_{i,j}}}{V_{\text{acide}} + \sum_{i,j} V_{\text{solution étalon}_{i,j}}}\right)^2} \quad (4.10)$$

or ces deux derniers termes peuvent être simplifiés puisque,

$$\frac{\Delta V_{\text{acide}}}{V_{\text{acide}} + \sum_{i,j} V_{\text{solution étalon}_{i,j}}} < \frac{\Delta V_{\text{acide}}}{V_{\text{acide}}} \quad (4.11)$$

et

$$\frac{\sum_{i,j} \Delta V_{\text{solution étalon}_{i,j}}}{V_{\text{acide}} + \sum_{i,j} V_{\text{solution étalon}_{i,j}}} < \frac{\sum_{i,j} \Delta V_{\text{solution étalon}_{i,j}}}{\sum_{i,j} V_{\text{solution étalon}_{i,j}}} \quad (4.12)$$

l'incertitude relative sur la concentration de l'élément  $i$  de la solution "fille" est donc avec ces approximations égale à,

$$\frac{\Delta C_{i-fille}}{C_{i-fille}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{\text{solution étalon-}i}}{C_{\text{solution étalon-}i}}\right)^2 + \sum_{2*i,j} \left(\frac{\Delta V_{\text{solution étalon-}i,j}}{V_{\text{solution étalon-}i,j}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{acide}}}{V_{\text{acide}}}\right)^2} \quad (4.13)$$

Puisque l'incertitude relative sur la concentration de l'élément  $i$  d'une solution étalon est au maximum de 5% (tableau : 4.18) et que les volumes prélevés de solution acide ou étalon sont, à l'exception de quelques échantillons, supérieurs à 50  $\mu\text{L}$ , l'incertitude relative sur la concentration de l'élément  $i$  d'une solution "fille" est égale à 7,2 % après une dilution d'une solution étalon avec de l'acide ou après un mélange de deux solutions étalons.

$$\frac{\Delta C_{i-fille}}{C_{i-fille}} = \sqrt{5^2 + 3^2 + 3^2 + 3^2} \equiv 7,2\% \quad (4.14)$$

### II.3.7.2 Incertitude due aux paramètres instrumentaux et expérimentaux

#### Méthode de calcul de la répétabilité et de la reproductibilité

La fidélité d'une mesure traduit la faible dispersion d'un paramètre lors de plusieurs manipulations successives (figure : 4.26). La fidélité se détermine au travers de :

- la *répétabilité*, qui correspond à la variation d'une série de mesures d'un même échantillon effectuée dans un intervalle de temps très court,
- la *reproductibilité*, qui correspond à la variation d'une série de mesures d'un même échantillon effectuée dans un intervalle de temps plus long en ne faisant varier qu'un seul paramètre (opérateur, instrumentation...).

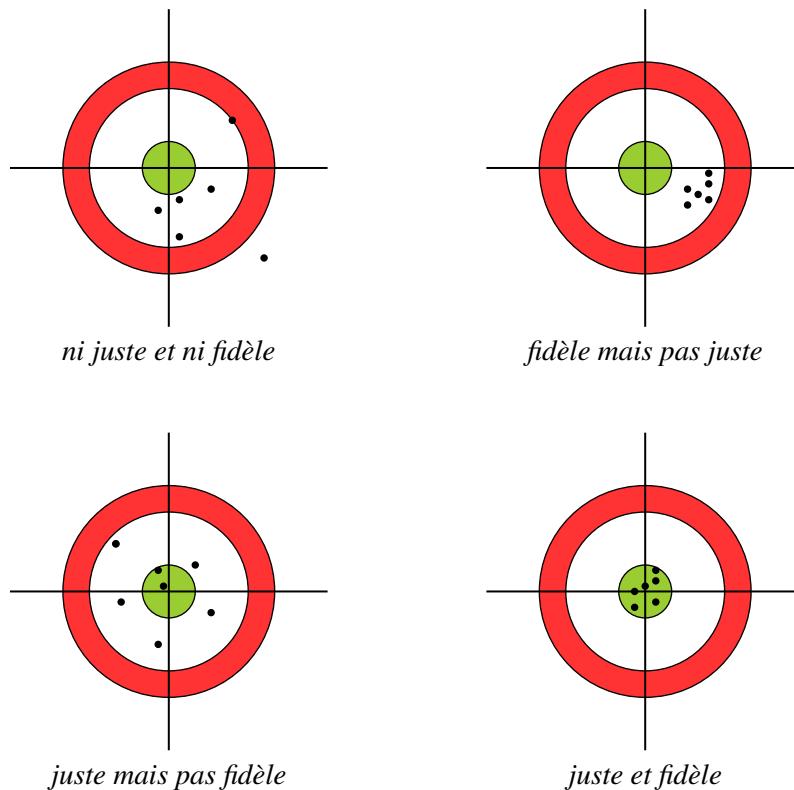


FIGURE 4.26 – Fidélité des mesures - répétabilité et reproductibilité.



#### Encadré 4.4 : Répétabilité et reproductibilité selon la norme ISO 5725 [89]

- Répétabilité : résultats d'essais indépendants obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.
- Reproductibilité : résultats d'essais obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents.

Le respect strict des conditions de détermination de la répétabilité et de la reproductibilité définies par la norme ISO 5725 est impossible à obtenir dans notre cas étant donné que :

- le spectromètre étant un prototype, aucun autre appareil de ce type n'existe dans un autre laboratoire, empêchant ainsi la variation du paramètre «laboratoire»,
- aucun autre membre du laboratoire n'étant formé à son utilisation, la variation du paramètre «opérateur» n'a pas non plus été possible.

Les essais de reproductibilité sont dans notre cas effectués au sein d'un même laboratoire et par une même personne.

La répétabilité et la reproductibilité se mesurent au moyen du coefficient de variation  $CV$ , noté respectivement  $CV_r$  et  $CV_R$ , exprimée en %. Le coefficient de variation de la répétabilité et de la reproductibilité est défini

par :

$$CV_{r,R} = \frac{\sigma_{r,R}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i} * 100 \quad (4.15)$$

avec  $x_i$   $\sigma_r$  l'écart-type de la répétabilité et  $\sigma_R$  l'écart-type de la reproductibilité (tableau : 4.20).

Comme la répétabilité est prise en compte dans la reproductibilité, la reproductibilité devra impérativement être inférieure à 5% pour espérer quantifier les éléments avec un écart à la justesse inférieur à 10%. L'écart à la justesse est la différence entre la valeur calculée à partir de la mesure expérimentale et la valeur de référence.

|                        | Intensité du pic         | Moyenne   | Ecart-type   |
|------------------------|--------------------------|---|--|
| 1 <sup>ère</sup> série | $x_{11}, x_{12}, x_{13}$ | $\bar{x}_1 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n=3} x_{1k}$ | $\sigma_{r_1} = \sqrt{\sum_{k=1}^{n=3} \frac{(x_{1k} - \bar{x}_1)^2}{n-1}}$<br>avec $x_{1k}$ l'intensité de la k <sup>ème</sup> acquisition de la 1 <sup>ère</sup> série |
| 2 <sup>ème</sup> série | $x_{21}, x_{22}, x_{23}$ | $\bar{x}_2 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n=3} x_{2k}$ | $\sigma_{r_2} = \sqrt{\sum_{k=1}^{n=3} \frac{(x_{2k} - \bar{x}_1)^2}{n-1}}$<br>avec $x_{2k}$ l'intensité de la k <sup>ème</sup> acquisition de la 2 <sup>ème</sup> série |
| 3 <sup>ème</sup> série | $x_{31}, x_{32}, x_{33}$ | $\bar{x}_3 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n=3} x_{3k}$ | $\sigma_{r_3} = \sqrt{\sum_{k=1}^{n=3} \frac{(x_{3k} - \bar{x}_1)^2}{n-1}}$<br>avec $x_{3k}$ l'intensité de la k <sup>ème</sup> acquisition de la 3 <sup>ème</sup> série |

|  |  |
|--|--|
| $\bar{x} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m=3} \bar{x}_j$ | $\sigma_r = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m=3} \sigma_{r_j}^2}$  |
|  | $\sigma_R = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^{m=3} (\bar{x}_j - \bar{x})^2 + \sigma_r \left(1 - \frac{1}{n}\right)}$ |
|  | avec $n$ le nombre d'acquisition lors de chaque série (ici $n=3$ )   |

Tableau 4.20 – Mesure de la répétabilité et de la reproductibilité [90].

Pour déterminer l'incertitude de mesure induite par l'analyse des échantillons et, estimer ce que serait l'incertitude introduite par cette configuration lors d'une analyse en ligne (différents flacons analysés successivement), seule l'incertitude de mesure introduite par la position de l'échantillon dans le support est déterminée à travers la répétabilité et la reproductibilité. Le reste des paramètres du spectromètre (positions et orientation des instruments, paramètres du générateur X...) est en effet fixe lors d'une analyse en ligne.

### Incertitude de mesure engendrée par le placement de l'échantillon

La répétabilité et la reproductibilité des mesures d'intensité des pics Tl-L <sub>$\alpha$</sub> , Compton et Rayleigh est déterminée avec la dernière configuration optimisée et une solution de thallium à 5 g/L dans HNO<sub>3</sub> 2-5 % à travers trois séries de 3 acquisitions de 1000 secondes (figure : 4.27). Entre chaque série de mesures, l'échantillon est enlevé puis remis à la main dans le support échantillon.

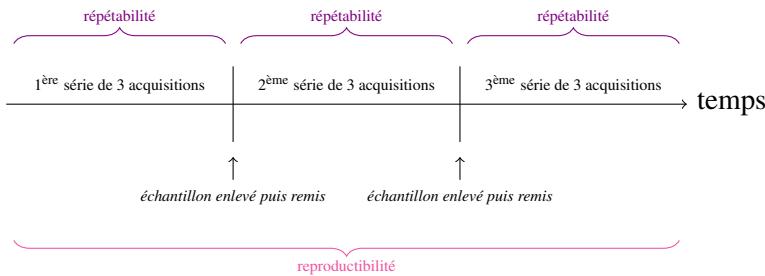


FIGURE 4.27 – Protocole pour mesurer les incertitudes de mesure engendrées par le placement de l'échantillon.

Comme l'intensité du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  et du pic Compton varie peu d'une mesure à une autre lors d'une même série (figures : 4.28 et 4.29), la répétabilité des mesures d'intensité du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  et du pic Compton est excellente et est respectivement de 0,60% et de 0,98% sur l'ensemble des séries (tableau : 4.21). Lorsque l'échantillon est enlevé du support puis remis, l'intensité de ces deux pics varie davantage. Par exemple, l'intensité du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  de la série 3 (acquisitions n°7 à 9) est plus faible d'environ 1,5% comparée à la série 1 ou 2, alors que l'intensité du pic Compton de la série 3 est semblable à celle de la série 2. La reproductibilité des mesures d'intensité du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  et du pic Compton, respectivement de 1,02% et 1,21%, est excellente car inférieure à 5%.

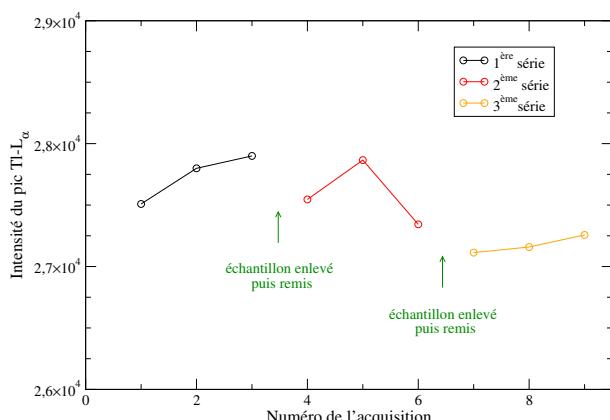


FIGURE 4.28 – Intensité du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  au cours des acquisitions - Influence de la position de l'échantillon.

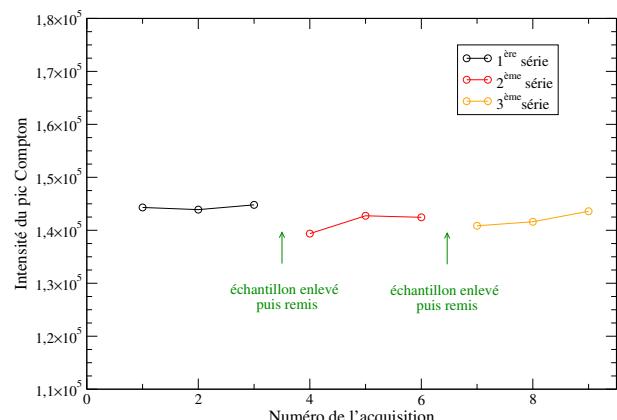


FIGURE 4.29 – Intensité du pic Compton au cours des acquisitions - Influence de la position de l'échantillon.

Bien que la reproductibilité des mesures d'intensité des pics Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  et Compton soit faible et acceptable, il faut souligner qu'elle est respectivement 70% et 23% plus élevée que la répétabilité des mesures d'intensité de ces pics. L'«enlèvement et la remise en place de l'échantillon de thallium à 5 g/L dans le support» est alors une action introduisant une forte incertitude supplémentaire. La position de l'échantillon n'est donc pas précisément la même dans le support échantillon.

|  | Tl-L <sub><math>\alpha</math></sub> |         |         | Compton |         |         | Rayleigh |         |         |
|--|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|
|  | série 1                             | série 2 | série 3 | série 1 | série 2 | série 3 | série 1  | série 2 | série 3 |
| Moyenne de la série                                      | 27736                               | 27585   | 27176   | 144338  | 141519  | 142019  | 17760    | 17339   | 17393   |
| CV <sub>r<sub>i</sub></sub> répétabilité de la série [%] | 0,73                                | 0,95    | 0,27    | 0,31    | 1,32    | 0,99    | 3,05     | 2,77    | 4,64    |
| Moyenne  | 27499                               |         |         | 142625  |         |         | 17497    |         |         |
| CV <sub>r</sub> répétabilité [%]                         | 0,60                                |         |         | 0,98    |         |         | 3,83     |         |         |
| CV <sub>R</sub> reproductibilité [%]                     | 1,02                                |         |         | 1,21    |         |         | 3,59     |         |         |

Tableau 4.21 – Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics Tl-L <sub>$\alpha$</sub> , Compton et Rayleigh de la configuration 2 pour une solution de thallium à 5 g/L avec un filtre Cu de 0,1 mm et une cible secondaire en ruthénium.

Malgré tout, au vu des résultats d'incertitudes satisfaisants de l'ordre de 1%, aucune disposition particulière n'est à prendre maintenant pour maîtriser davantage la mise en place manuelle de l'échantillon et contrôler sa position. Pour simplifier, l'incertitude sur le pic L <sub>$\alpha$</sub>  et sur le pic Compton est par la suite, avec cette configuration, prise égale à 1,2% lors de la quantification des éléments.

Estimons maintenant quelle serait l'incertitude de mesure si le spectromètre était implanté en ligne. En admettant que la mise en place des échantillons s'effectue par un automate électronique précis, l'incertitude introduite dans le placement de l'échantillon par cet automate peut être prétendue équivalente à celle d'une action manuelle. La mise en place de l'échantillon est en effet un geste *on ne peut plus simple*. L'incertitude de mesure sur le pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  et sur le pic Compton serait de l'ordre de 1% avec un temps d'acquisition de 1000 secondes.

### II.3.8 Étalonnage de l'élément bismuth

Dans le but de conserver du temps pour le développement expérimental du spectromètre sur les radioéléments, seules des solutions de bismuth sont analysées car nous disposons d'une solution mère plus concentrée, à 25 g/L. Les diverses solutions de bismuth sont confectionnées selon le protocole décrit au §II.3.7.1 aux concentrations suivantes : 25 g/L, 10 g/L, 1 g/L et 0,1 g/L. En raison des pics parasites de cuivre K <sub>$\alpha$</sub>  et K <sub>$\beta$</sub>  imposants sur le spectre de fluorescence X en utilisant un collimateur de 2 mm et un filtre en cuivre de 0,1 mm (figure : 4.30), ces solutions ont été analysées durant 500 secondes avec un spectromètre partiellement optimisé, à savoir :

- une cible secondaire en ruthénium orientée à 20°,
- un détecteur SDD orienté à 90° et à 1 mm de la surface de l'échantillon,
- un générateur X à 34 mm de la surface de l'échantillon et en position axiale y à -18,5 mm,
- un collimateur de 1 mm et non de 2 mm,
- sans filtre de cuivre.

Les spectres sont acquis et analysés avec le logiciel *mcdwin.exe* du détecteur KeteK. Les régions d'intérêt (ROIs) définies pour le pic Bi-L <sub>$\alpha$</sub> , le pic Compton et le pic Rayleigh sont représentées sur la figure 4.30 (cf. Annexe ?? page ??) et délimitent l'aire du pic à calculer. Les pics sont exclusivement ajustés par un profil gaussien.

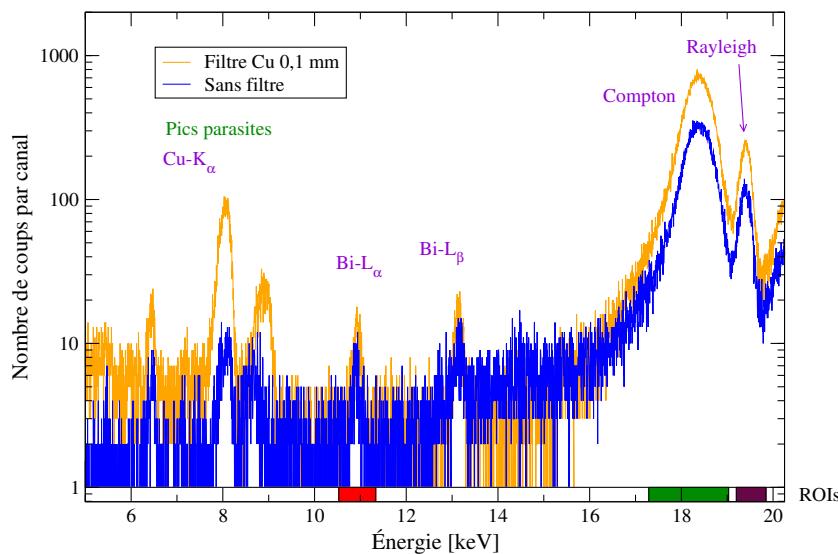


FIGURE 4.30 – Spectre X d’une solution de bismuth à 0,1 g/L acquis durant 500 secondes, avec ou sans filtre en cuivre de 0,1 mm.

### Présence d’effets de matrice

L’intensité du pic  $L_\alpha$  du bismuth n’évolue pas de manière linéaire en fonction de la concentration en bismuth (figure : 4.31). Celle-ci augmente peu lorsque la concentration en bismuth est élevée ( $>5$  g/L). Des effets d’auto-atténuation sont donc présents avec cette deuxième configuration.

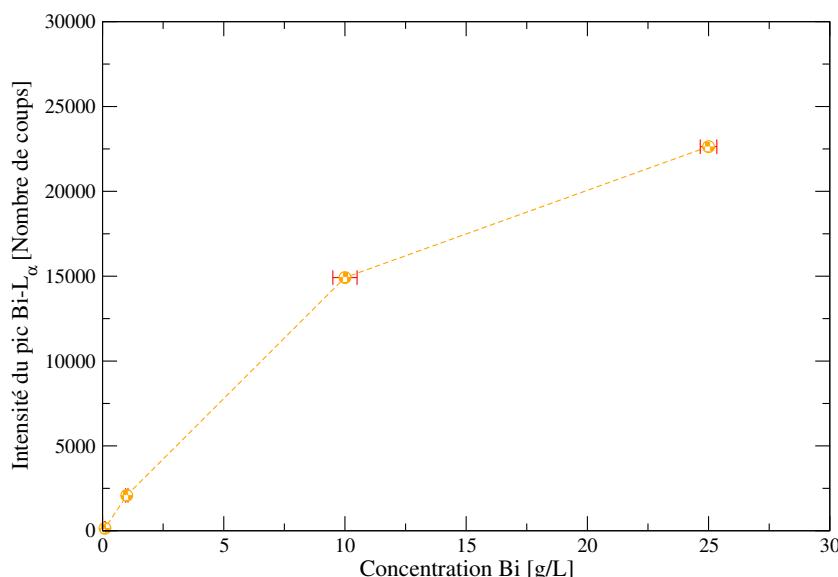


FIGURE 4.31 – Intensité du pic  $Bi-L_\alpha$  en fonction de la concentration en bismuth.

### Correction des effets de matrice par le pic Compton ou par le pic Rayleigh

Étant donné qu’on dispose des deux pics de diffusion (Compton et Rayleigh), les effets de matrice sont corrigés soit par le pic Compton soit par le pic Rayleigh pour déterminer la méthode de correction la plus adaptée. Après correction par le pic Compton, le rapport  $\frac{I_{Bi-L_\alpha}}{I_{Compton}}$  évolue de manière linéaire en fonction de la concentration en bismuth entre 0 et 25 g/L (figure : 4.32). Compte-tenu de ce résultat, la droite d’étalonnage de l’élément bismuth est déterminée par régression linéaire (équation : 4.16). Le coefficient de corrélation de cette droite est excellent puisqu’il est égal à 0,9999.

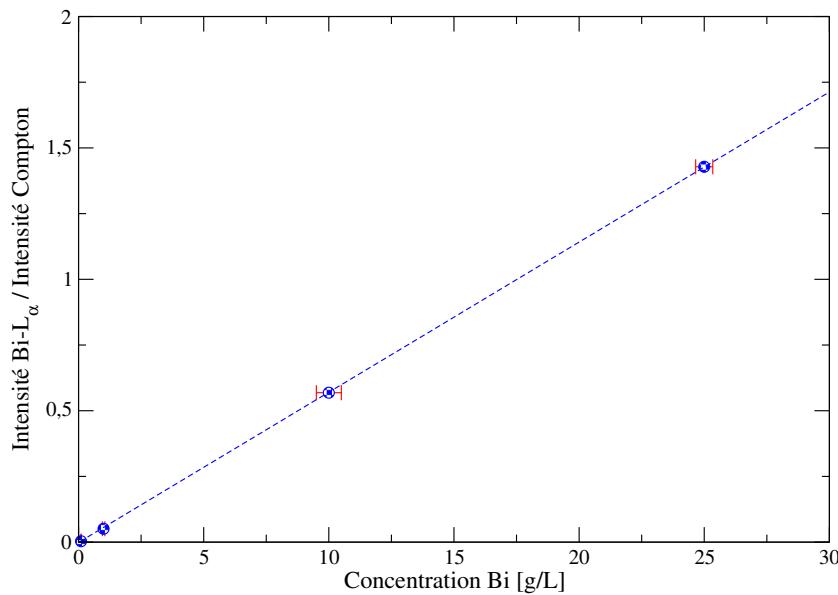


FIGURE 4.32 – Courbe d'étalonnage linéaire après correction des effets de matrice par le pic Compton.

$$\frac{I_{Bi}}{I_{Compton}} = -0,001 + 0,05713 C_{Bi} [g/L] \quad (4.16)$$

En revanche, après correction par le pic Rayleigh, le rapport  $\frac{I_{Bi-L\alpha}}{I_{Rayleigh}}$  évolue linéairement en fonction de la concentration en bismuth entre 0 et 10 g/L. Au-delà de cette concentration, le rapport ne suit pas cette tendance linéaire. Les effets de matrice ne sont pas corrigés jusqu'à 25 g/L.

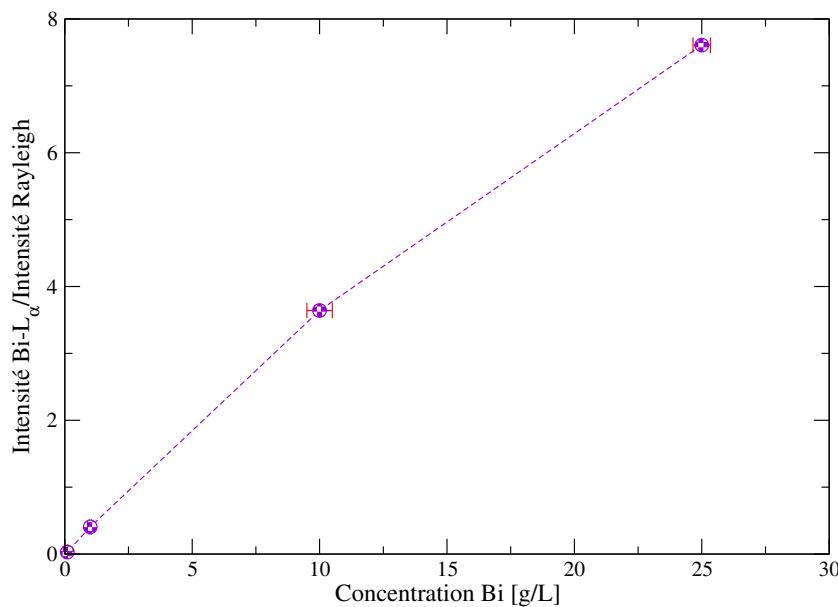


FIGURE 4.33 – Courbe d'étalonnage non linéaire après correction des effets de matrice par le pic Rayleigh.

Pour cette seconde configuration, la correction par le pic Compton est donc la méthode la plus adaptée pour corriger les effets de matrice d'auto-atténuation jusqu'à 25 g/L.

### III 3<sup>ÈME</sup> configuration : Cible secondaire en ruthénium juxtaposée autour du détecteur

La configuration théorique la plus prometteuse est enfin expérimentée avec le spectromètre prototype. Après une description de cette troisième configuration expérimentale, les résultats expérimentaux ainsi obtenus sont comparés aux résultats théoriques. Puis, si les résultats sont en accord, cette configuration fera l'objet d'une optimisation expérimentale pour :

- disposer d'intenses pics L de fluorescence,
- quantifier des solutions monoélémentaires de thallium ou de bismuth entre 20 mg/L et 20 g/L avec une incertitude inférieure à 10 %,
- détecter des impuretés de type fer ou cuivre en faibles teneurs.

#### III.1 Objectifs techniques de la 3<sup>ÈME</sup> configuration

La troisième configuration a pour objectifs :

1. d'irradier l'échantillon par réflexion avec un rayonnement très intense quasi monochromatique inférieur à 20 keV mais compatible avec la saturation du détecteur,
2. de mesurer les pics de diffusion (Compton et Rayleigh) pour corriger les effets de matrice.

#### III.2 Mise en oeuvre et description de la 3<sup>ÈME</sup> configuration expérimentale

##### III.2.1 Configuration difficile à mettre en oeuvre

Cette troisième configuration théorique a été de loin la plus difficile à mettre en oeuvre. Pour que le système expérimental soit conforme à la configuration 3 théorique, il nous faut une protection demi-cylindrique en plomb et une cible secondaire circulaire en ruthénium identique à la cible modélisée. Or, nous avons éprouvé une véritable difficulté pour nous procurer cette cible. Parmi les entreprises consultées (Alpha-Aesar®, Sigma-Aldrich®, la Banque de France, Métalor et Goodfellow), seul Goodfellow était en mesure de nous fournir, dans un délai de 10 semaines, deux types de cible en ruthénium avec une ouverture circulaire au centre : l'une d'un diamètre de 5 cm et l'autre de 7,5 cm (tableau : 4.22). Les autres entreprises proposaient uniquement de la poudre de ruthénium.

| Cible secondaire | Forme géométrique | Dimension | Épaisseur | $\varnothing_{\text{Ouverture}}$ | Prix   |
|------------------|-------------------|-----------|-----------|----------------------------------|--------|
| Modélisée        | Circulaire        | 6,0 cm    | 1 mm      | 0,6 cm                           |        |
| cible 1          | Circulaire        | 5 cm      | 2 mm      | À la demande                     | 2500 € |
| cible 2          | Circulaire        | 7,5 cm    | 3 mm      | À la demande                     | 7500 € |

Tableau 4.22 – Cibles secondaires en ruthénium commercialisées par Goodfellow.

La réalisation d'une telle cible est complexe pour deux raisons. Le ruthénium est un matériau difficile à usiner sous forme solide à partir de poudre. Ce procédé de compactage requiert du temps et des compétences pointues. Une fois obtenu sous forme métallique solide, ce matériau est dur, dense mais cassant (tableau : 4.23).

| Élément | Résistance à la traction [MPa] | Dureté Vickers <sup>d</sup> | Densité à 20°C [g.cm <sup>-3</sup> ] |
|---------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Ru      | 495                            | 750                         | 12,2                                 |

Tableau 4.23 – Propriétés physiques du ruthénium sous forme recuite.

d. La dureté Vickers caractérise la résistance qu'un matériau oppose lors de la pénétration d'une pointe pyramidale en diamant à base carrée et d'angle au sommet 136° durant un test de 10 à 15 secondes.

L’usinage habituel (perçage, électroérosion) est par conséquent très délicat voire inadapté pour réaliser l’ouverture circulaire au centre de la cible. Malgré notre insistance, ni la méthode de compactage, ni la méthode pour accomplir cette ouverture n’ont été communiquées par le fournisseur. **Sans cette ouverture de la cible, cette configuration expérimentale n’aurait pas vu le jour.**

### III.2.2 Choix de la cible secondaire

Vu la différence de coût entre les deux cibles proposées (tableau : 4.22), celles-ci ont fait l’objet d’une modélisation numérique afin de déterminer la cible présentant le plus d’intérêt pour une première expérimentation, c’est-à-dire le meilleur rapport : intensité mesurée par le détecteur/prix de la cible. Des cibles de diamètre inférieur (25 mm, 30 mm et 40 mm) ont également été modélisées. Seule la cible de 75 mm de diamètre a une épaisseur de 3 mm, les autres cibles ont une épaisseur de 2 mm. Concernant le diamètre de l’ouverture au centre de la cible, il est de 0,6 cm à l’image du chapitre 3. L’échantillon en polyéthylène de diamètre 1 cm contient une solution de mercure à 10 g/L, de thallium à 10 g/L, de plomb à 10 g/L et de bismuth à 10 g/L dans une matrice d’acide nitrique à 10%. De plus, vu que l’élément plomb est un élément CMR entraînant un risque pour les opérateurs, un moyen de protection efficace et peu contraignant doit être mis en place. En plus des équipements de protection individuelle (EPI) habituels : gants et paire de lunettes, un équipement de protection collective (EPC) semble plus adapté comme une feuille d’aluminium autour de la feuille de plomb. Pour le moment, seule une couche d’aluminium de 0,5 mm est modélisée entre la protection en plomb et l’échantillon. L’échantillon décrit ci-dessus est excité avec un générateur X positionné à 14 mm du centre de l’échantillon et une ouverture du faisceau de 52°.

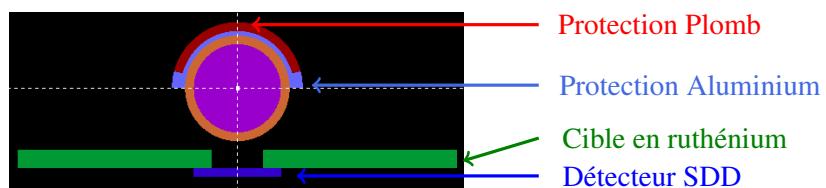


FIGURE 4.34 – Configuration 3 modélisée lors de la sélection de la cible secondaire expérimentale.

L’énergie déposée dans le détecteur augmente lorsque le diamètre de la cible croît jusqu’à 50 mm (graphique : 4.35). Au-delà, elle augmente moins rapidement. La dose reçue avec une cible de 75 mm de diamètre est en effet supérieure de 7,8 % à celle obtenue avec une cible de 50 mm de diamètre. Comme la cible de 75 mm de diamètre est 3 fois plus onéreuse, la cible la plus adaptée est, pour les premières expérimentations, une cible de ruthénium de 50 mm de diamètre.

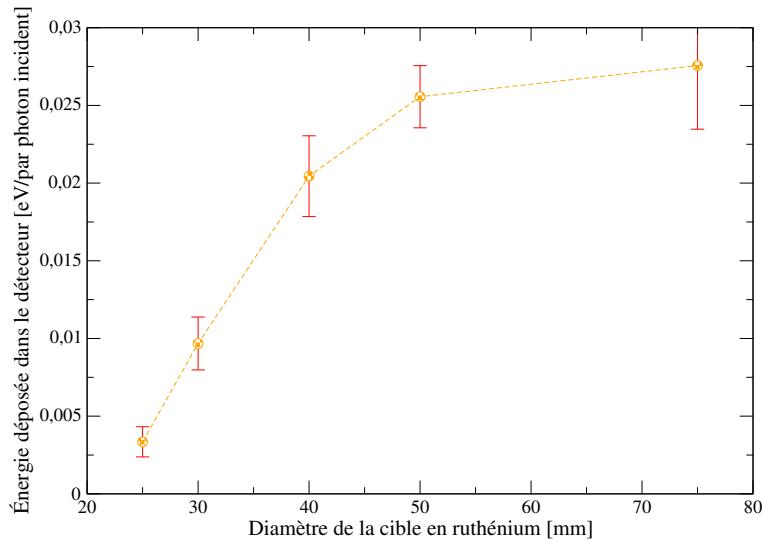


FIGURE 4.35 – Énergie déposée dans le détecteur en fonction du diamètre de la cible secondaire.

### III.2.3 Description de la 3<sup>ème</sup> configuration expérimentale

La configuration est composée (figure : 4.36) :

- d'un générateur X - identique aux précédentes configurations - mais non collimaté,
- d'un détecteur identique aux précédentes configurations,
- de la raquette de la première configuration,
- d'un flacon de 5 mL identique à la configuration 2, en polypropylène d'une hauteur de 9 cm, d'un diamètre de 1,2 cm et d'une paroi épaisse de 1 mm.
- d'une protection demi-cylindrique composée d'une feuille de plomb d'une épaisseur 1,14 mm qui est entourée par une feuille d'aluminium d'une épaisseur 0,7 mm pour protéger intégralement l'opérateur de la toxicité du plomb (figure : 4.37),
- d'une cible en ruthénium de 5 cm de diamètre, d'une épaisseur de 2 mm et d'une ouverture circulaire centrée de 15 mm de diamètre, qui est juxtaposée autour du détecteur et maintenue par un support en Delrin® blanc<sup>e</sup>.

Cette cible n'est donc pas à l'image de la configuration 3 théorique devant la fenêtre du détecteur mais est alignée à la surface de la fenêtre Be du détecteur (figure : 4.38). La protection demi-cylindrique est maintenue à l'échantillon avec deux joints en plastique : l'un en bas, l'autre en haut.

Les distances entre le générateur X et l'échantillon et entre le détecteur et l'échantillon sont contrôlées avec les différents micro-moteurs électriques.

e. Le Delrin® - appelé aussi polyoxyméthylène - est un thermoplastique de couleur naturelle blanche. Cette teinte est privilégiée aux divers coloris disponibles, comme le noir, le vert... pour minimiser l'ajout d'impuretés solides.

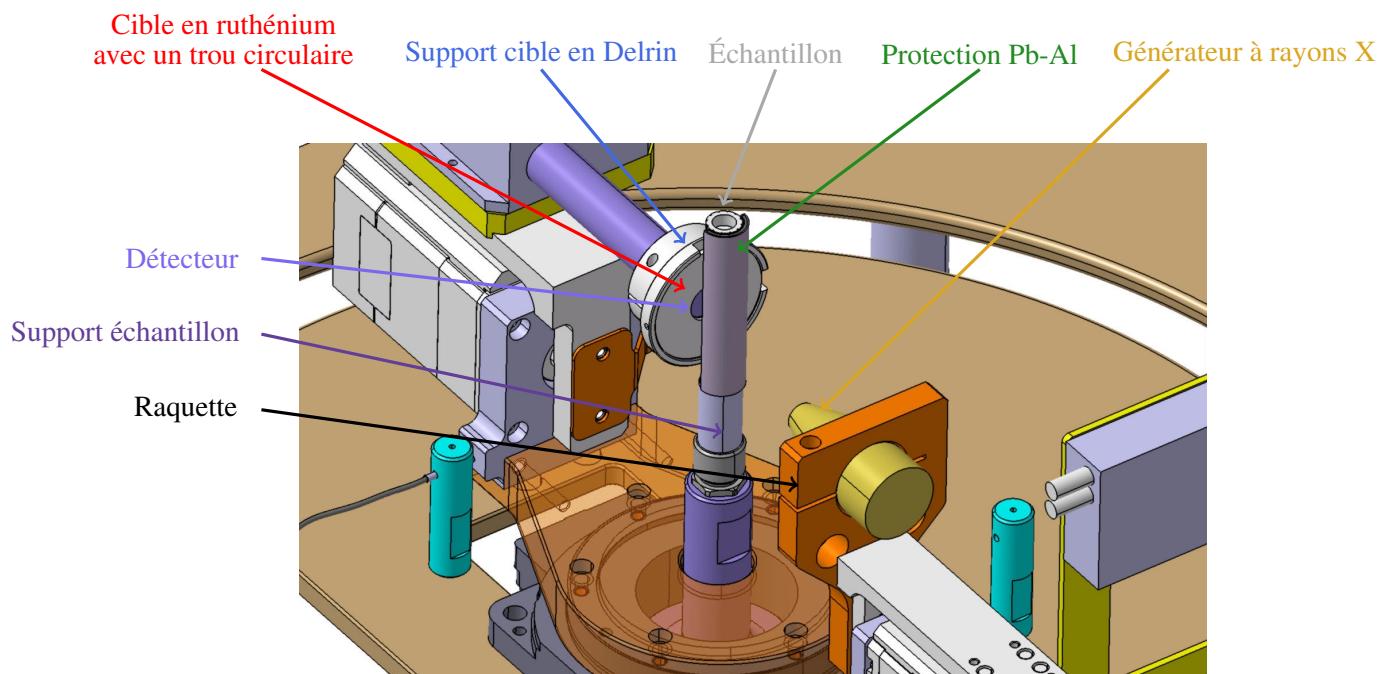


FIGURE 4.36 – 3<sup>ème</sup> configuration : Cible secondaire en ruthénium autour de la fenêtre du détecteur.

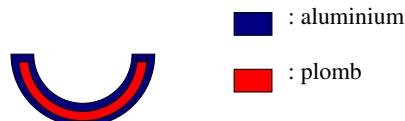


FIGURE 4.37 – Vue de dessus de la protection demi-cylindrique en plomb et en aluminium.

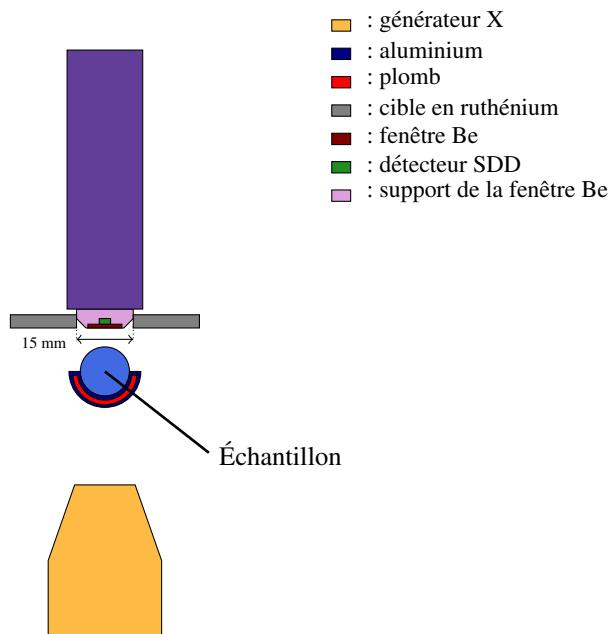


FIGURE 4.38 – Cible secondaire avec une ouverture de 15 mm alignée à la fenêtre du détecteur.

Le générateur X, non collimaté, irradie la cible secondaire juxtaposée autour du détecteur avec un faisceau de photons X incident large, non polarisé et polychromatique. Le rayonnement de fluorescence X émis par la cible secondaire en ruthénium, quasi monochromatique, excite l'échantillon. L'échantillon est alors excité indirectement. Le détecteur, placé au centre de la cible secondaire, mesure le rayonnement de fluorescence et de diffusion émis par l'échantillon. L'échantillon est protégé du rayonnement incident polychromatique du générateur X par une demi-protection cylindrique en plomb et en aluminium.

### III.3 Expérimentation de la 3<sup>ème</sup> configuration

Afin de s'assurer de l'exhaustivité des résultats théoriques, sont étudiés l'absorption du rayonnement polychromatique du générateur X par la protection demi-cylindrique, la présence des pics L de fluorescence et des pics de diffusion et la position optimale du générateur X et du détecteur SDD.

#### III.3.1 Absorption du rayonnement polychromatique du générateur X par la protection demi-cylindrique

Pour garantir que la protection demi-cylindrique en plomb et en aluminium, disposée devant l'échantillon, absorbe complètement le rayonnement incident polychromatique du générateur X, un collimateur de diamètre 0,7 mm est disposé sur le générateur X au cours de cette expérience. La surface du collimateur est ensuite avancée à moins de 1 mm de la protection. Le faisceau X irradie ainsi en direction de la protection et de l'échantillon de thallium à 5 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> 2-5%. La cible secondaire n'est alors pas excitée et ne réemet pas de rayonnement. Le détecteur est quant à lui positionné à 3 mm de la surface de l'échantillon.

Le nombre de photons X mesuré durant une acquisition de 300 secondes avec un générateur X réglé à 50 kV et 50  $\mu$ A est quasi nul : un seul coup a été mesuré sur le spectre entre 0 et 20 keV. Lorsque le collimateur est enlevé du générateur X, le nombre de photons X mesuré par le détecteur est de l'ordre 500000 coups entre 0 et 20 keV pour un même temps d'acquisition. Comme le prévoyait la modélisation numérique, le rayonnement polychromatique du générateur X est entièrement absorbé par la demi-protection en plomb. L'échantillon est donc uniquement excité par le rayonnement émis de la cible secondaire en ruthénium.

#### III.3.2 Similitudes des spectres de fluorescence X expérimentaux et théoriques

Comme le préconisent les résultats de la modélisation numérique, le générateur X est positionné à 15 mm de la surface de l'échantillon. Le détecteur est positionné à 3 mm et non à 2 mm<sup>f</sup> de la surface de l'échantillon. Le spectre de fluorescence X obtenu, avec un générateur X réglé à 50 kV et 50  $\mu$ A, pour une solution de thallium à 9,98 g/L dans une matrice nitrique à 2-5% présente les mêmes caractéristiques que le spectre obtenu par simulation numérique dans une matrice nitrique à 10 % (figure : 4.39 et 4.40), à savoir :

1. une dissociation des pics de diffusion Compton et Rayleigh de la source X,
2. un bruit de fond élevé mais constant entre 10 et 16 keV,
3. une intensité des pics de diffusion Compton et Rayleigh du même ordre de grandeur que l'intensité des pics L.

---

f. Les deux joints de maintien de la protection Pb-Al empêche en effet le positionnement du détecteur à 2 mm.

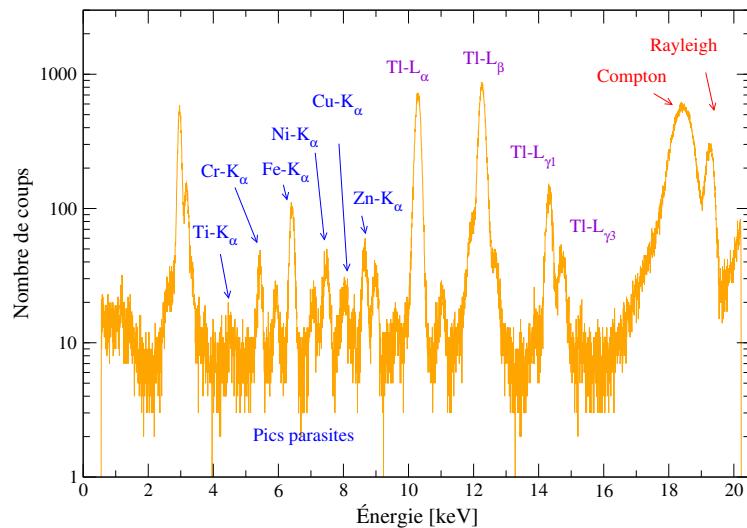


FIGURE 4.39 – Spectre X obtenu par le spectromètre prototype avec un générateur X positionné à 15 mm de la surface du flaçon, pour une solution de thallium à 9,98 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 2-5% durant 300 secondes.

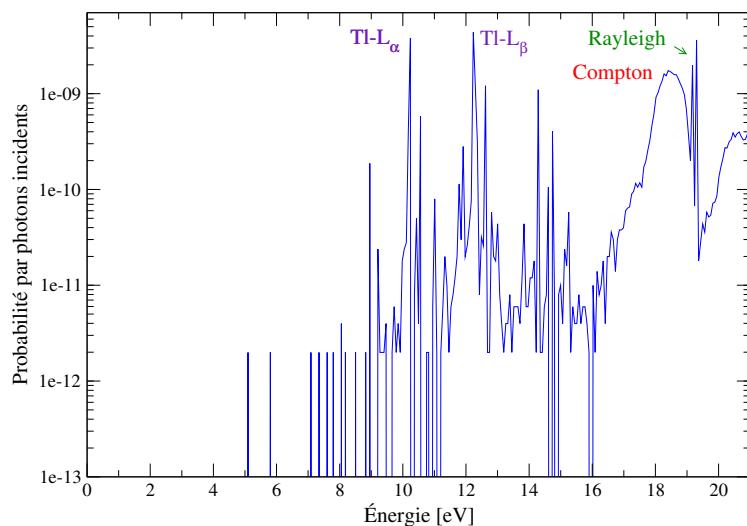


FIGURE 4.40 – Spectre X avec une coupure énergétique à 5 keV obtenu par le code de simulation *Monte-Carlo* : PENELOPE 2008 avec un générateur X positionné à 15 mm de la surface du flaçon, pour une solution de thallium à 9,98 g/L dans HNO<sub>3</sub> à 10%.

Contrairement au spectre théorique où des composants purs ont été modélisés, le spectre de fluorescence X expérimental possède, à l'image de la première et de la deuxième configuration, une multitude de pics parasites, qui sont ici : titane, chrome, fer, nickel, cuivre et zinc. Comme les résultats des précédentes configurations montrent que ces pics proviennent soit de la source soit du détecteur, nous chercherons dans la suite de ce chapitre à les diminuer en essayant de camoufler davantage le détecteur. Une cible avec une ouverture plus petite au centre sera expérimentée.

Hormis cette différence imprévisible puisque les constructeurs ne souhaitent pas nous fournir les caractéristiques précises des instruments, les spectres expérimentaux sont en accord avec la modélisation.

### III.3.3 Optimisation de la position du détecteur et du générateur X

Procérons à l'optimisation expérimentale des positions du détecteur et du générateur X avec un échantillon de thallium à 9,98 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 5%, puis comparons ces positions aux positions optimales obtenues par modélisation numérique. Les positions du générateur X et du détecteur sont optimisées avec des acquisitions de 300 secondes pour :

- augmenter en priorité le rapport signal sur bruit du pic de fluorescence Tl-L<sub>α</sub> étant donné le bruit de fond élevé. Ce rapport est calculé selon la méthode décrite au §II.3.1 (page 134).
- augmenter l'intensité spectrale des pics de fluorescence et des pics de diffusion.

#### Optimisation de la position du détecteur SDD

Durant cette optimisation, le générateur X est maintenu à 20 mm de la surface de l'échantillon.

Quand la distance détecteur-échantillon passe de 30 mm à 3 mm, l'intensité du pic Tl-L<sub>α</sub> et le rapport signal sur bruit du pic Tl-L<sub>α</sub> augmentent respectivement de 124 fois et de 212 fois (figures : 4.41 et 4.42). L'intensité des pics Compton et Rayleigh est également maximale lorsque le détecteur est à 3 mm. L'éloignement optimal du détecteur est donc de 3 mm.

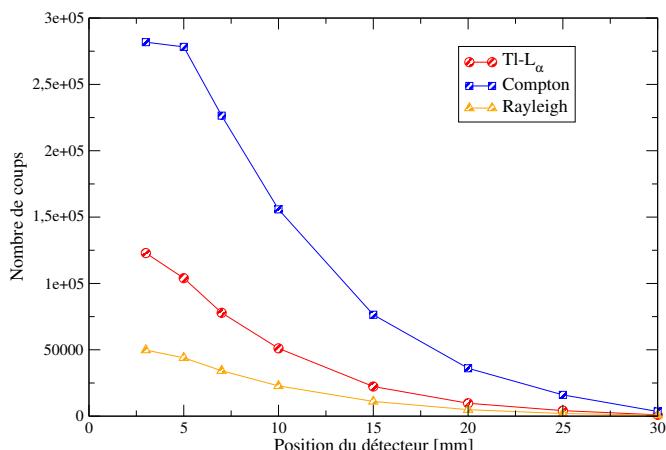


FIGURE 4.41 – Intensité des pics avec un générateur X maintenu à 20 mm de la surface de l'échantillon en fonction de la position du détecteur.

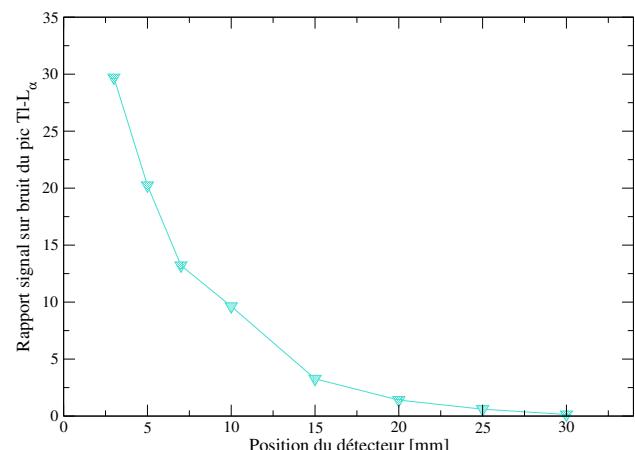


FIGURE 4.42 – Rapport signal sur bruit du pic Tl-L<sub>α</sub> avec un générateur X maintenu à 20 mm de la surface de l'échantillon en fonction de la position du détecteur.

#### Optimisation de la position du générateur X

Les mesures sont réalisées avec un détecteur figé à 3 mm dans une même journée hormis une mesure, effectuée la veille, avec un générateur X à 30 mm.

L'intensité des différents pics d'intérêt ( $\text{Ti-L}_\alpha$ , Compton et Rayleigh) augmente quand la distance générateur X-échantillon passe de 12 mm à 40 mm (figure : 4.43). L'intensité du pic  $\text{Ti-L}_\alpha$  est ainsi maximale pour une position de 40 mm. Quant au rapport signal sur bruit du pic  $\text{Ti-L}_\alpha$ , il augmente quand la distance générateur X-échantillon passe de 12 mm à 17 mm puis diminue quand le générateur s'éloigne davantage de l'échantillon (figure : 4.44). À noter, quand le générateur X est positionné à 30 mm, le rapport signal sur bruit augmente brusquement d'environ 12%. Cette augmentation paraît disproportionnée et pourrait être due à une mauvaise reproductibilité des mesures. La position optimale du générateur X est donc choisie à 17 mm.

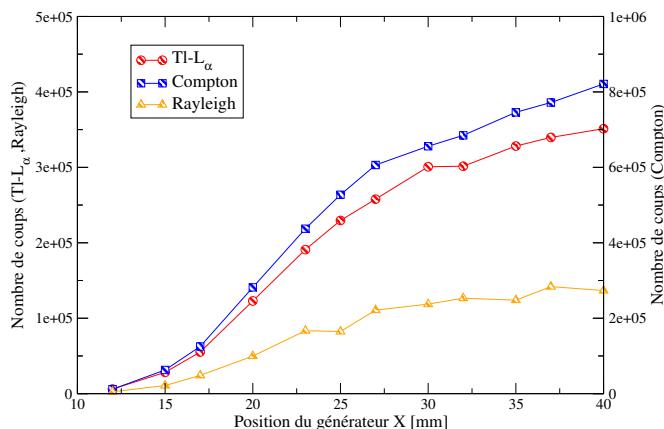


FIGURE 4.43 – Intensité des pics avec un détecteur positionné à 3 mm en fonction de la position du générateur X.

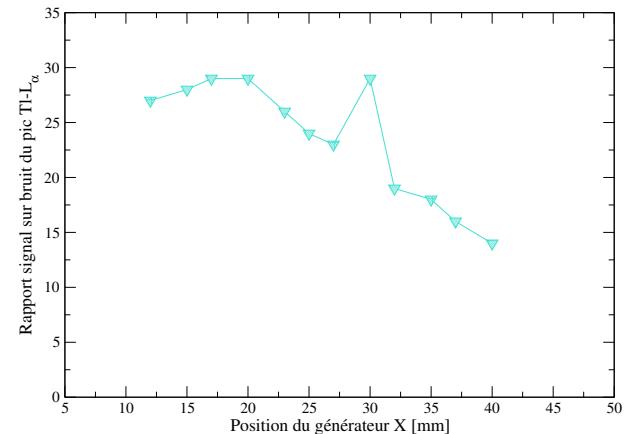


FIGURE 4.44 – Rapport signal sur bruit du pic  $\text{Ti-L}_\alpha$  avec un détecteur positionné à 3 mm en fonction de la position du générateur X.

Les positions optimales obtenues par expérimentation sont similaires à celles obtenues par modélisation numérique (tableau : 4.24). Ce petit écart est probablement dû : au diamètre supérieur de l'échantillon, à la présence du flacon PP, à la feuille d'aluminium autour du plomb et à un angle plus large du faisceau du générateur X.

|              | <b>Modélisation numérique</b><br>(intensité maximum) | <b>Expérience</b><br>(rapport signal sur bruit) |
|--------------|--|---|
| Générateur X | 15 mm  | 17 mm   |
| Détecteur    | 2 mm   | 3 mm  |

Tableau 4.24 – Comparaison des positions optimisées du générateur X et du détecteur obtenues par modélisation numérique et par expérience.

***Les positions optimisées retenues sont jusqu'à nouvel ordre : 17 mm pour le générateur X et 3 mm pour le détecteur.***

Comme les résultats expérimentaux de cette configuration (absorption du rayonnement polychromatique du générateur X par la protection demi-cylindrique, caractéristiques spectrales et positions optimales des instruments) sont intéressants et en accord avec les résultats théoriques, cette configuration 3 continue d'être optimisée expérimentalement. Ce développement cherche à :

- accroître l'intensité des pics L,
- quantifier des solutions monoélémentaires de thallium ou de bismuth entre 20 mg/L et 20 g/L avec une incertitude inférieure à 10 %,
- détecter des éléments de type fer ou cuivre en faible teneur.

### III.3.4 Limite de détection

La limite de détection du thallium et du bismuth est déterminée avec 5 acquisitions de 300 secondes au moyen d'une solution étalon monoélémentaire de thallium ou de bismuth à 0,1 g/L dans une solution d'acide nitrique à 2% et de 10 acquisitions de 300 secondes avec une solution d'acide nitrique à 2%. La limite de détection des éléments fer ou cuivre n'est pas envisagée avec cette configuration pour le moment car, comme nous l'avons vu, des pics parasites sont présents. De plus, conformément aux premiers résultats expérimentaux ci-dessus, le générateur X et le détecteur sont positionnés respectivement à 17 mm et à 3 mm. La tension et l'intensité du générateur X sont réglées à 50 kV et à 50  $\mu$ A.

La limite de détection est de 53 mg/L pour le thallium et de 31 mg/L pour le bismuth (tableau : 4.25). Comme la limite de détection de ces éléments est supérieure à la valeur analytique minimale de 20 mg/L, elle devra donc être améliorée.

|  | Élément |    |
|--|---------|----|
|  | Tl      | Bi |
| Limite de détection avant optimisation |         |    |
| Ld avec cible Ru [mg/L]                | 53      | 31 |

Tableau 4.25 – Limite de détection avec un générateur X à 17 mm à 50 kV et 50  $\mu$ A, un détecteur SDD à 3 mm, et une cible en ruthénium de 5 cm de diamètre possédant une ouverture de 15 mm de diamètre.

|                       |                           |
|-----------------------|---------------------------|
| TI à 0,1 g/L          | Sans filtre               |
| Générateur X à 1,7 cm | Aire = 585<br>S/B = 0,454 |

Tableau 4.26 – Aire et rapport du signal sur bruit du pic Tl-L $\alpha$  avant optimisation.

### Optimisation de l'intensité et du rapport signal sur bruit

L'intensité et le rapport signal sur bruit sont optimisés selon le même principe que la configuration 2 en :

1. mettant un filtre en cuivre en sortie du générateur X pour augmenter le rapport S/B du pic Tl-L $\alpha$ ,
2. éloignant le générateur X de l'échantillon pour augmenter l'intensité du pic Tl-L $\alpha$ .

Cette optimisation teste sans collimateur trois filtres en cuivre de 0,1 mm, 0,2 mm et 0,3 mm et un générateur X soit à 30 mm soit à 40 mm. L'aire du pic Tl-L $\alpha$  et le rapport signal sur bruit de ce pic sont donnés dans le tableau 4.27 en fonction de l'épaisseur du filtre en cuivre et de la position du générateur X.

| TI à 0,1 g/L         | Filtre Cu 0,1 mm           | Filtre Cu 0,2 mm          | Filtre Cu 0,3 mm          |
|----------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Générateur X à 30 mm | Aire = 1222<br>S/B = 1,146 | Aire = 447<br>S/B = 1,078 | Aire = 224<br>S/B = 0,993 |
| Générateur X à 40 mm | Aire = 2005<br>S/B = 1,336 | Aire = 649<br>S/B = 1,181 | Aire = 293<br>S/B = 0,880 |

Tableau 4.27 – Intensité et rapport signal sur bruit du pic Tl-L $\alpha$  obtenus avec une solution de thallium à 0,1 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 2% et un détecteur positionné à 3 mm en fonction de la position du générateur X et de la composition et de l'épaisseur du filtre en cuivre.

L'intensité du pic Tl-L $\alpha$  et le rapport signal sur bruit de ce pic augmentent lorsque l'épaisseur du filtre Cu

diminue de 0,3 mm à 0,1 mm et lorsque la position du générateur X passe de 3 cm à 4 cm. La configuration la plus intéressante utilise donc un filtre en cuivre de 0,1 mm et un générateur X positionné à 4 cm. Grâce à cette optimisation, l'intensité du pic Tl-L<sub>α</sub> et le rapport signal sur bruit de ce pic augmentent respectivement d'un facteur 3,4 et 2,9 que dans la configuration 3 antérieure (tableaux : 4.26 et 4.27).

Le détecteur est ensuite positionné à 2 mm de la surface de l'échantillon car, ce n'est qu'à ce moment, qu'on a remarqué que seul le joint supérieur était indispensable pour maintenir la protection Pb-Al contre l'échantillon.

La limite de détection est ensuite optimisée en fonction de la tension du générateur X avec cette nouvelle configuration. Nous rappelons que la tension maximale du générateur X est de 50 kV. Celle-ci réglée jusqu'à présent à 50 kV est abaissée à 40 kV puis à 30 kV. Pour les tensions de 50 kV et de 40 kV, trois acquisitions de 300 secondes sont réalisées avec une solution de Tl à 0,05 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 2% puis cinq acquisitions de 300 secondes sont réalisées avec une solution d'acide nitrique à 2%. Pour la tension de 30 kV, ces mesures sont réalisées avec une solution de thallium à 500 mg/L.

La limite de détection est meilleure et évolue de manière exponentielle lorsque la tension d'accélération augmente (tableau : 4.45 et équation : 4.17). La tension optimale du générateur X est ainsi de 50 kV.

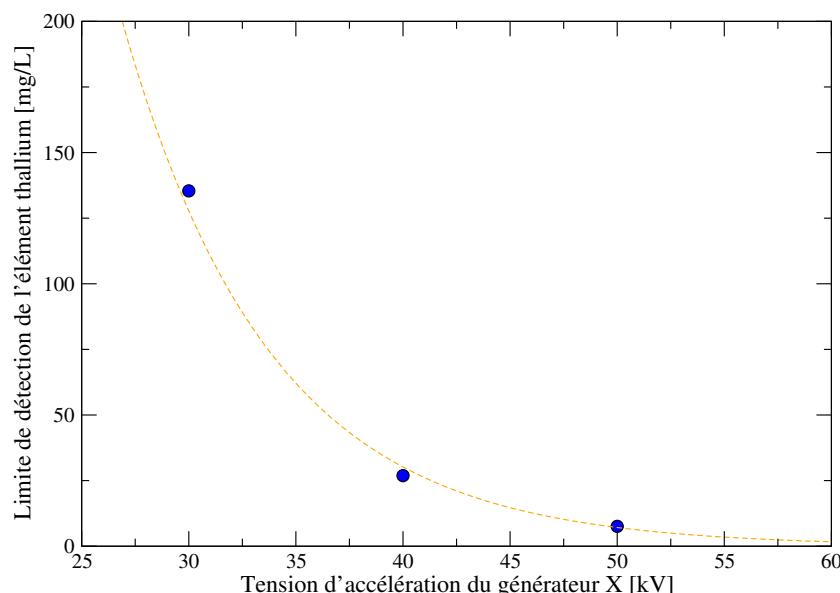


FIGURE 4.45 – Limite de détection du thallium en fonction de la tension d'accélération du générateur X pour une acquisition de 300 secondes.

$$Ld_{Tl}[mg/L] = 9678,5 \times \exp(-0,14425 \times T[kV]) \quad (4.17)$$

### Limite de détection obtenue après optimisation

L'intensité du pic Tl-L<sub>α</sub> et des pics de diffusion Compton et Rayleigh augmente lorsque (figure : 4.46) :

- le générateur X est positionné à 40 mm,
- le détecteur est positionné dorénavant à 2 mm,
- un filtre en cuivre est disposé sans collimateur en sortie du générateur X,
- la tension du générateur X est à 50 kV.

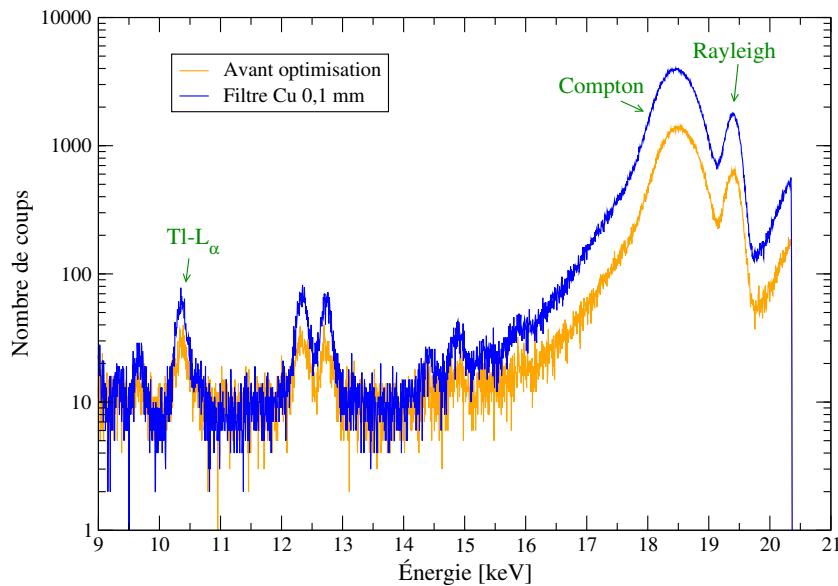


FIGURE 4.46 – Évolution des spectres XRF acquis durant 300 secondes avec une solution de thallium à 0,1 g/L.

La limite de détection du thallium et du bismuth est déterminée avec 5 acquisitions de 300 secondes au moyen d'une nouvelle solution étalon monoélémentaire de thallium ou de bismuth à 0,05 g/L dans une solution d'acide nitrique à 2% et de 10 acquisitions de 300 secondes avec une solution d'acide nitrique à 2%. La limite de détection est de 7 mg/L pour les éléments thallium et bismuth (tableau : 4.28). En prenant comme définition l'équation 4.18, la limite de quantification ( $L_q$ ) est égale à 11,6 mg/L pour les deux éléments étudiés. Cette configuration est alors en mesure de quantifier des solutions monoélémentaires de thallium ou de bismuth à partir de 12 mg/L.

| Élément                                | Tl   | Bi   |
|--|------|------|
| Limite de détection après optimisation |      |      |
| $L_d$ avec cible Ru [mg/L]             | 7    | 7    |
| $L_q$ avec cible Ru [mg/L]             | 11,6 | 11,6 |

Tableau 4.28 – Limites de détection et de quantification pour une acquisition de 300 secondes obtenues avec un générateur X à 40 mm de la surface de l'échantillon, à 50 kV et à 50  $\mu$ A et un détecteur à 2 mm de la surface de l'échantillon.

$$L_q = \frac{10}{6} L_d \quad (4.18)$$

### III.3.5 Diminution des pics parasites

Afin de détecter des éléments fer ou cuivre avec cette configuration, les pics parasites constatés au §III.3.2 (page 153) doivent être diminuées impérativement.

Les résultats des précédentes configurations ont montré que les pics parasites entre 5 et 10 keV proviennent soit du générateur X soit du détecteur. Mais regardons si d'autres pics parasites ne sont pas présents avec cette configuration entre une énergie de 10 et 15 keV. Une solution d'eau ultra-pure de type I, qui rappelons le est dépourvue de métaux lourds au dessus de 0,01 mg/L, est analysée avec cette dernière configuration 3 pendant 300 secondes.

Le spectre de fluorescence X montre des nouveaux pics parasites de plomb (figure : 4.47). L'intensité des pics  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,  $L_\gamma$  du plomb est en revanche surprenante puisque l'intensité du pic  $L_\alpha$ , qui devrait être en l'absence d'effets de matrice du même ordre de grandeur que le pic  $L_\beta$  et très supérieure à l'intensité du pic  $L_\gamma$ , est très inférieure. Les pics de fluorescence de plomb sont absorbés par l'aluminium de la demi-protection Pb-Al. Comme le coefficient d'absorption de l'aluminium  $\mu_{Al}$  décroît en fonction de l'énergie (figure : 4.47), le pic  $L_\alpha$  est plus absorbé que le pic  $L_\beta$ . Il y a alors des effets de matrice entre le plomb et l'aluminium de la protection.

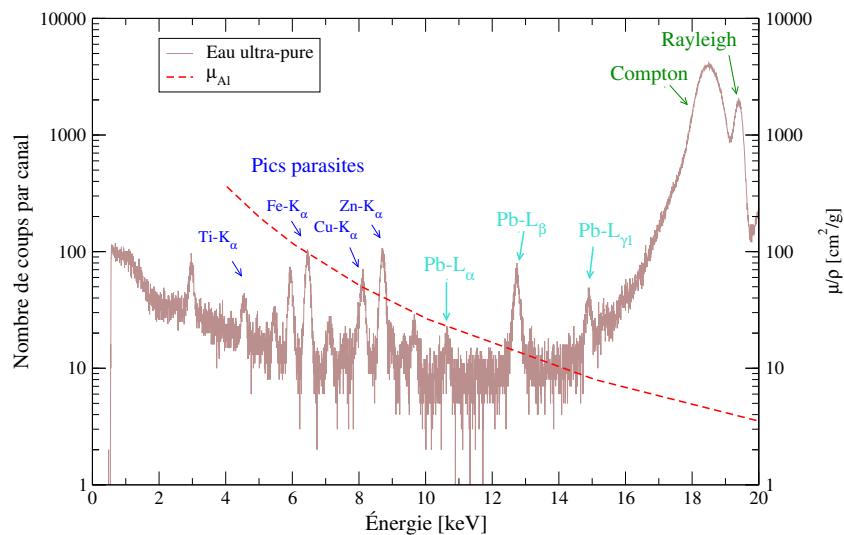


FIGURE 4.47 – Spectre de fluorescence X d'une solution d'eau ultra-pure de type I.

Pour que les pics L du plomb n'interfèrent pas avec les pics des autres éléments d'un échantillon tels que le thallium ou le bismuth mais surtout les transuraniens (tableau : 4.29), l'épaisseur de la feuille d'aluminium autour du plomb devra être supérieure à 0,7 mm.

| $Pu-L_{\alpha_1}$ | $Am-L_{\alpha_1}$ | $Pb-L_{\gamma_1}$ |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 14,28 keV         | 14,61 keV         | 14,76 keV         |

Tableau 4.29 – Interférence possible entre la raie  $Pb-L_{\gamma_1}$  et la raie  $Am-L_{\alpha_1}$  [1].

**Proposition 4 :** Appliquer une protection Pb-Al avec une épaisseur en plomb de 1,14 mm et en aluminium de 1 mm.

### Changement du générateur X

Le changement du générateur X actuel par un générateur X neuf révèle des spectres de fluorescence X identiques (figure : 4.48). Le rayonnement émis par le générateur X n'est donc pas à l'origine des pics parasites. La présence d'impuretés sur la fenêtre frontale du générateur X est alors totalement exclue pour un faible vieillissement de l'ordre de 70 heures.

Les pics parasites proviendraient alors en majorité du détecteur.

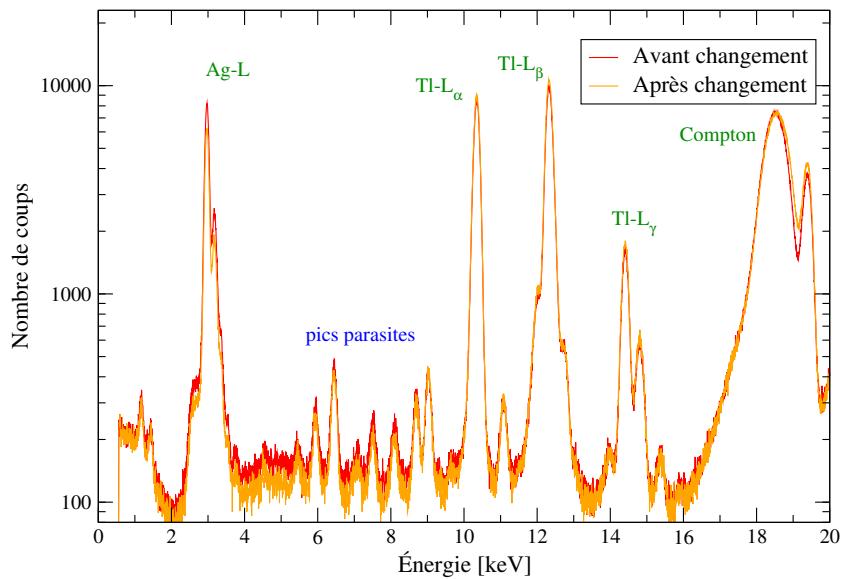


FIGURE 4.48 – Présence maintenue des pics parasites après le changement du générateur X.

#### Utilisation d'une cible en molybdène avec une ouverture centrale réduite

Ne disposant pas au moment de la réalisation de ces expériences d'une cible en ruthénium avec une ouverture plus réduite au centre pour camoufler l'ensemble du détecteur, une cible en molybdène d'épaisseur 1 mm avec une ouverture de 5 mm de diamètre a été adjointe à la cible en ruthénium (figure : 4.49). Le support métallique de la fenêtre beryllium du détecteur, qui est composé en nickel d'après le constructeur KeteK, est donc totalement écranté.

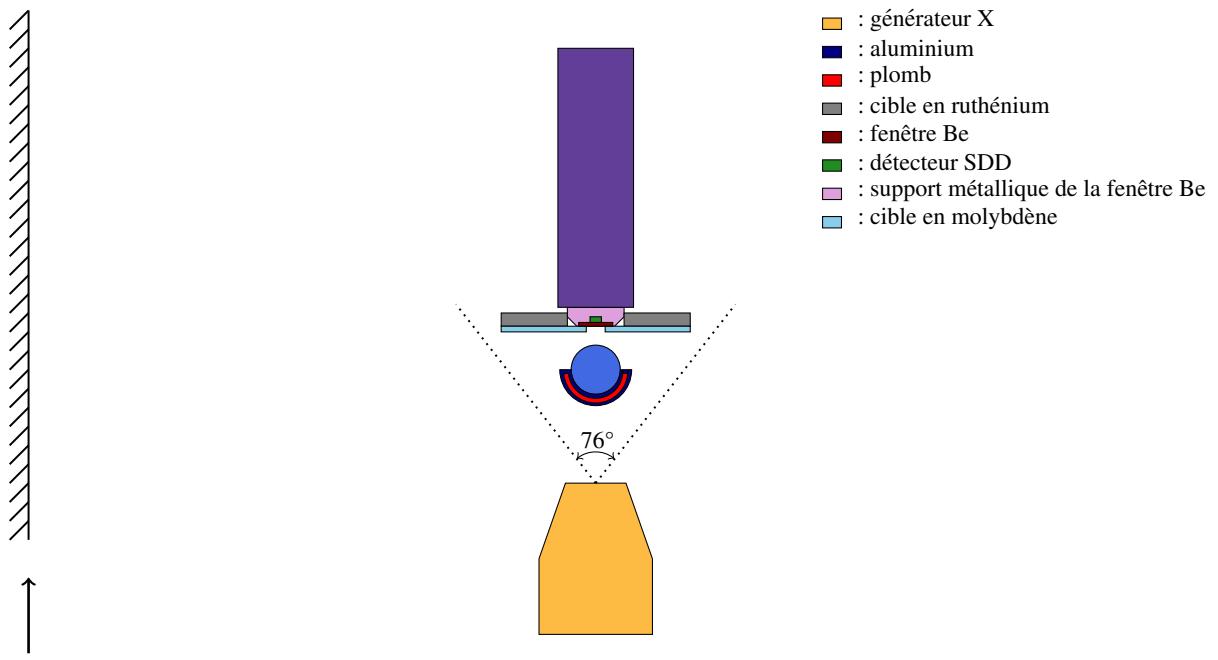


FIGURE 4.49 – Support métallique de la fenêtre beryllium écranté.

L'analyse d'une solution de thallium à 9,98 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 10% durant 300 secondes montre un spectre de fluorescence :

- dépourvu de pics parasites de titane, manganèse et nickel (figure : 4.50),

- composé de pics parasites persistants de faible intensité de fer ( $\text{Fe-K}_\alpha$  à 6,40 keV), de cuivre ( $\text{Cu-K}_\alpha$  à 8,04 keV) et de zinc ( $\text{Zn-K}_\alpha$  à 8,63 keV).

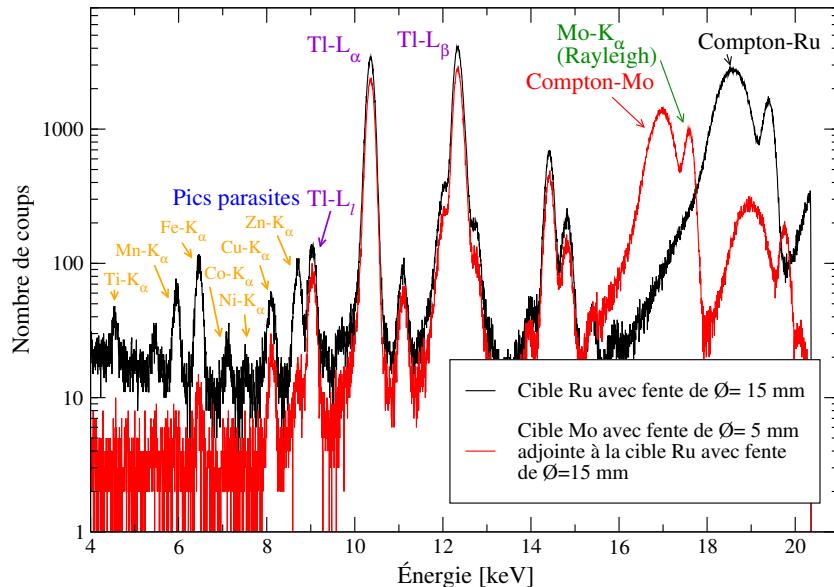


FIGURE 4.50 – Diminution des pics parasites avec une cible en molybdène adjointe à une cible en ruthénium.

Les pics parasites proviennent alors en majorité du support métallique de la fenêtre en béryllium et de l'intérieur du détecteur Vitus SDD. Le pic de cuivre pourrait par contre être attribué à l'utilisation d'un filtre en cuivre de 0,1 mm. La présence des pics de fer et de zinc n'est pas expliquée pour le moment.

La détection en faible teneur d'éléments avec une énergie de fluorescence entre 5 et 10 keV est donc possible avec une ouverture réduite de la cible secondaire.

### III.3.6 Incertitude due aux paramètres instrumentaux et expérimentaux - étude de la répétabilité et de la reproductibilité

À l'image de la seconde configuration, l'incertitude due aux paramètres instrumentaux et expérimentaux de cette configuration est déterminée avant de procéder à la quantification des éléments. L'incertitude des pics  $L_\alpha$ , Compton et Rayleigh est calculée à travers des mesures de répétabilité et de reproductibilité. Durant ces mesures de 300 secondes, une solution de thallium à 9,98 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 2-5% est utilisée. Le générateur X et le détecteur sont positionnés respectivement à 40 mm et 2 mm de la surface de l'échantillon. Un filtre en cuivre de 0,1 mm et une cible de ruthénium avec une ouverture de 15 mm de diamètre sont également utilisés.

Lorsque le même échantillon est placé à plusieurs reprises dans le porte échantillon, les spectres de fluorescence X varient très légèrement. La position de l'échantillon est sans doute légèrement différente à chaque mise en place. Pour quantifier cette incertitude, nous avons procédé à 3 séries de 5 acquisitions avec un générateur X et un détecteur fixe (figure : 4.51). Entre chaque série d'acquisitions, l'échantillon est simplement enlevé puis remis dans le support.

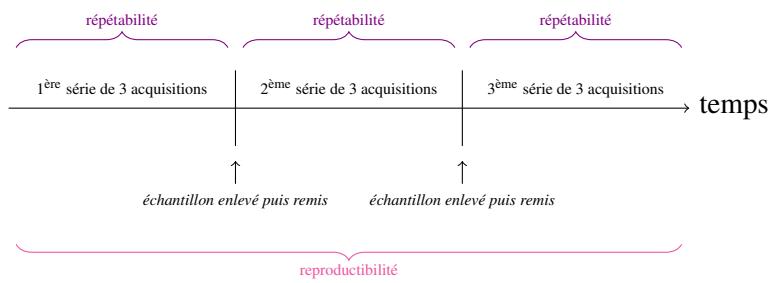


FIGURE 4.51 – Protocole pour mesurer les incertitudes des mesures.

La répétabilité de la mesure d'intensité du pic  $L_\alpha$  est excellente lors d'une même série (figure : 4.52), alors que celle du pic Compton est un peu moins bonne au sein d'une même série (figure : 4.53). Elle est de 0,27% pour le pic Tl- $L_\alpha$  et de 1,47% pour le pic Compton (tableau : 4.30).

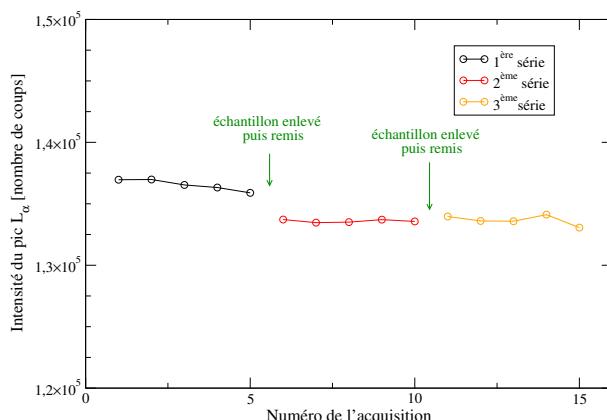


FIGURE 4.52 – Évolution de l'intensité du pic Tl- $L_\alpha$  au cours des acquisitions - Influence de la position de l'échantillon avec un filtre en cuivre.

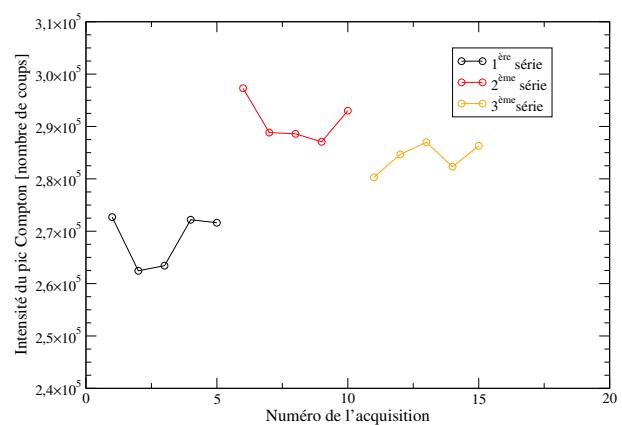


FIGURE 4.53 – Évolution de l'intensité du pic Compton au cours des acquisitions - Influence de la position de l'échantillon avec un filtre en cuivre.

Étudions maintenant la reproductibilité des mesures. Lorsque l'échantillon est enlevé du support puis remis entre chaque série, l'intensité du pic Tl- $L_\alpha$  et du pic Compton varie de façon plus importante (augmentation ou diminution). La différence est plus marquée pour le pic Compton. La reproductibilité de la mesure d'intensité du pic Tl- $L_\alpha$  de 1,27 % est très acceptable (tableau : 4.30). Elle est en revanche plus élevée pour le pic Compton et est de 4,31 %, soit 3,4 fois supérieure à celle du pic Tl- $L_\alpha$ . Si cette configuration est retenue à l'issue du chapitre, nous essayerons de comprendre et de minimiser la forte incertitude liée au pic Compton.

|  | Tl- $L_\alpha$ |         |         | Compton |         |         | Rayleigh |         |         |
|--|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|
|  | série 1        | série 2 | série 3 | série 1 | série 2 | série 3 | série 1  | série 2 | série 3 |
| Moyenne de la série [nombre de coups]                    | 136536         | 133593  | 133666  | 268473  | 290964  | 284116  | 54288    | 51772   | 52738   |
| CV <sub>r<sub>i</sub></sub> répétabilité de la série [%] | 0,33           | 0,09    | 0,31    | 1,90    | 1,43    | 0,98    | 2,87     | 1,20    | 1,58    |
| Moyenne [nombre de coups]                                | 134599         |         |         | 281184  |         |         | 52933    |         |         |
| CV <sub>r</sub> répétabilité [%]                         | 0,27           |         |         | 1,47    |         |         | 2,04     |         |         |
| CV <sub>R</sub> reproductibilité [%]                     | 1,27           |         |         | 4,31    |         |         | 3,01     |         |         |

Tableau 4.30 – Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensités des pics de la configuration 3 avec un échantillon enlevé puis remis.

### III.3.7 Synthèse des paramètres optimisés

Les paramètres optimisés de la configuration 3 par modélisation numérique ou par expérimentation sont résumés dans le tableau ci-dessous 4.31. La photographie de la configuration 3 expérimentale est montrée en figure 4.54.

|                   | Distance entre le détecteur et l'échantillon [mm] | Distance entre le générateur X et l'échantillon [mm] | Filtre (Composition, Épaisseur) | Diamètre cible Ru [mm] | Diamètre de l'ouverture circulaire centrale de la cible en ruthénium [mm] | Tension du générateur X [kV] |
|-------------------|---|--|---------------------------------|------------------------|---|------------------------------|
| Paramètre optimal | 2 mm  | 40 mm  | Cu de 0,1 mm                    | 50                     | 15  | 50                           |

Tableau 4.31 – Paramètres optimisés de la troisième configuration.

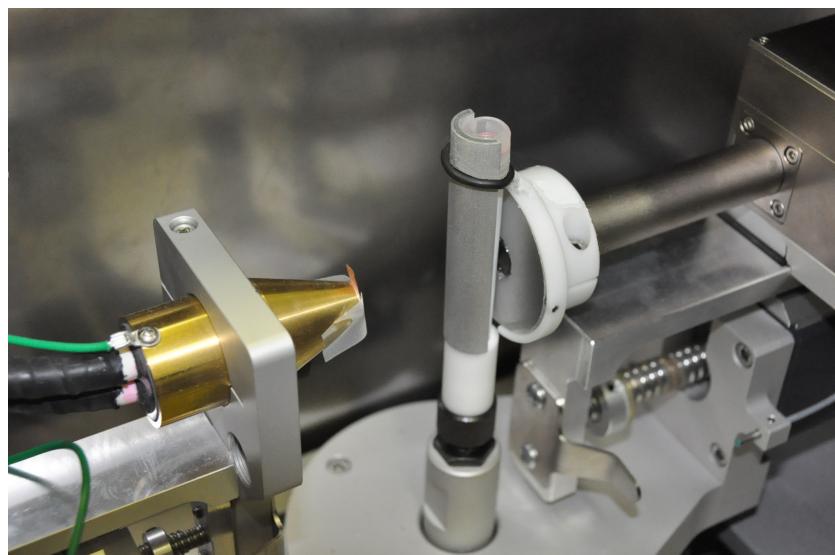


FIGURE 4.54 – Configuration 3 optimisée.

### III.3.8 Étalonnage des éléments : thallium et bismuth

L'étalonnage des éléments thallium et bismuth est réalisé à partir de solutions monoélémentaires. Ces diverses solutions monoélémentaires de 5 mL de thallium ou de bismuth sont confectionnées à partir de solutions étalons certifiées (tableau 4.18 à la page 141), selon la méthode décrite au §II.3.7.1 (page 140), entre 0,05 g/L et 25 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> entre 2 et 5 % puis analysées.

#### III.3.8.1 Évolution des spectres XRF en fonction de la concentration en bismuth ou thallium

Conformément à l'optimisation expérimentale, ces solutions sont analysées pendant 300 secondes avec un générateur X positionné à 40 mm et réglé à une tension de 50 kV et une intensité de 50  $\mu$ A. Un filtre en cuivre de 0,1 mm est disposé sans collimateur en sortie du générateur X. Une cible en ruthénium de 50 mm de diamètre avec une ouverture de 15 mm de diamètre est placée autour du détecteur et à 2 mm de la surface de l'échantillon.

Pour une solution monoélémentaire de bismuth dont la concentration est de plus en plus élevée, les spectres XRF évoluent de plusieurs manières (figure : 4.55) :

- l'intensité des pics L de fluorescence et du bruit de fond augmentent,
- l'intensité des pics de diffusion Compton et Rayleigh diminuent,
- l'intensité des pics parasites est constante.

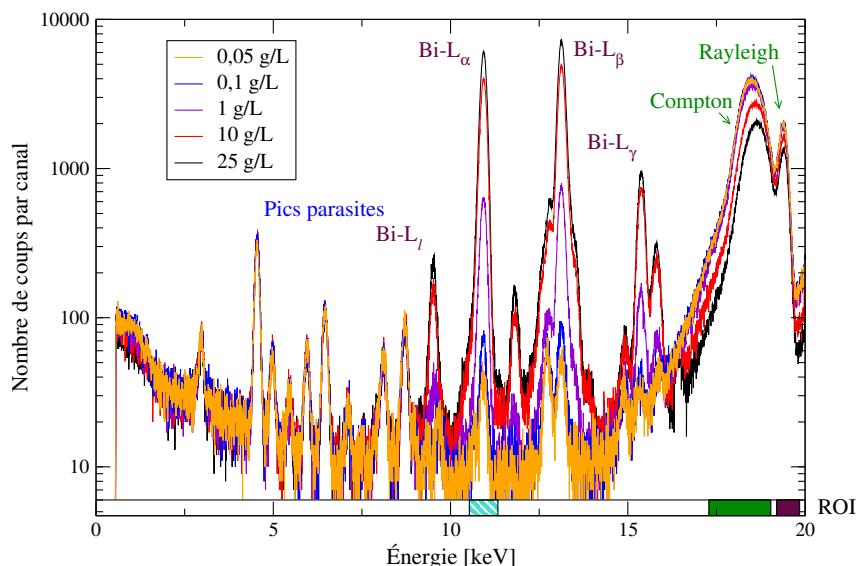


FIGURE 4.55 – Spectres XRF de 300 secondes en fonction de la concentration en bismuth dans une matrice HNO<sub>3</sub> 2-5%.

Autre particularité non introduite avec les précédentes configurations, les pics L les plus intenses sont de plus asymétriques en raison d'un nombre de coups plus élevé à gauche qu'à droite (figure : 4.56). Cette diffusion du pic est appelée couramment *traîne de gauche* et pourrait être due aux défauts cristallins et aux impuretés présents dans le détecteur SDD. Cette traîne décroît lentement en fonction de l'énergie. Pour une solution de bismuth à 25 g/L, elle diminue en effet sur plus de 600 eV. Si bien qu'en cas de présence de thallium en faible teneur, le pic Tl-L<sub>α</sub> se trouverait noyé dans la traîne du pic Bi-L<sub>α</sub>, puisque la différence d'énergie entre ces deux pics L<sub>α</sub> est de 560 eV (tableau : 4.32). La déconvolution du spectre avec un logiciel serait alors indispensable.

|               | Tl-L <sub>α</sub> | Bi-L <sub>α</sub> |
|---------------|-------------------|-------------------|
| Énergie [keV] | 10,27             | 10,83             |

Tableau 4.32 – Énergie des raies L<sub>α</sub> de fluorescence des éléments thallium et bismuth [1].

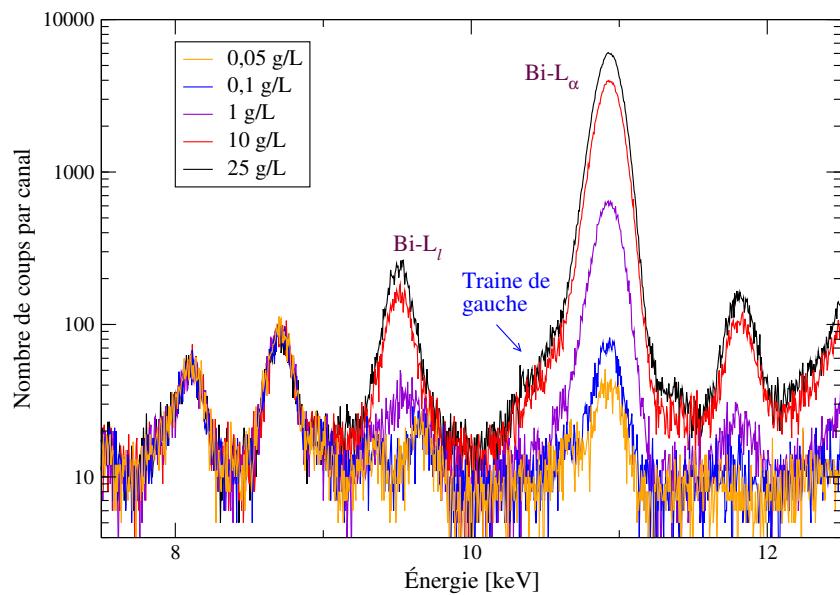


FIGURE 4.56 – Traine de gauche en fonction de la concentration en bismuth dans une matrice  $\text{HNO}_3$  2-5%.

Les droites d'étalonnage des éléments thallium et bismuth sont déterminées comme pour les autres configurations avec le logiciel basique MCDWIN du détecteur SDD Ketek. Quelle que soit la configuration retenue à l'issue du chapitre, le phénomène de traîne devra être pris en compte avec un logiciel de déconvolution. La prise en main d'un tel logiciel avec des spectres simples sera préférable avant d'analyser des spectres complexes (multiélémentaires, pics de fluorescence convolues à un pic de diffusion...).

#### Présence d'effets de matrice d'auto-atténuation

Comme précédemment, dans le but de déterminer rigoureusement l'intensité des pics  $\text{L}_\alpha$ , une région d'intérêt est définie selon l'élément présent dans la solution étalon. Pour les solutions étalons de thallium, la région d'intérêt du pic  $\text{Ti-L}_\alpha$  est définie entre les canaux 1985-2145. Pour les solutions de bismuth, la région d'intérêt du pic  $\text{Bi-L}_\alpha$  est définie entre 2106-2267. Ces pics sont exclusivement ajustés par une fonction gaussienne.

L'intensité du pic  $\text{L}_\alpha$  de l'élément thallium ou bismuth n'est pas proportionnelle à la concentration de l'élément entre 0 et une vingtaine de g/L en raison de la concavité de la courbe pour les concentrations les plus élevées (figure : 4.57). Des effets d'auto-atténuation sont donc présents avec cette configuration. À cause de ces effets, l'intensité du pic  $\text{Bi-L}_\alpha$  est absorbée de 37,4% pour une solution de bismuth à 10 g/L et jusqu'à 62,0% pour une solution à 25 g/L (tableau : 4.33). Ces effets d'auto-atténuation sont donc importants et doivent être corrigés pour quantifier précisément les éléments de façon indépendante.

| Élément - concentration  | Bi à 10 g/L<br>[Nombre de coups] | Bi à 25 g/L<br>[Nombre de coups] |
|--|----------------------------------|----------------------------------|
| Intensité mesurée du pic $\text{L}_\alpha$ - Présence d'effet de matrice                                 | 166238                           | 252246                           |
| Intensité du pic $\text{L}_\alpha$ sans effet de matrice<br>- <i>extrapolation de la partie linéaire</i> | 265648                           | 664183                           |
| Diminution [%]   | 37,4                             | 62,0                             |

Tableau 4.33 – Impact des effets de matrice sur l'intensité du pic  $\text{Bi-L}_\alpha$  avec la configuration 3.

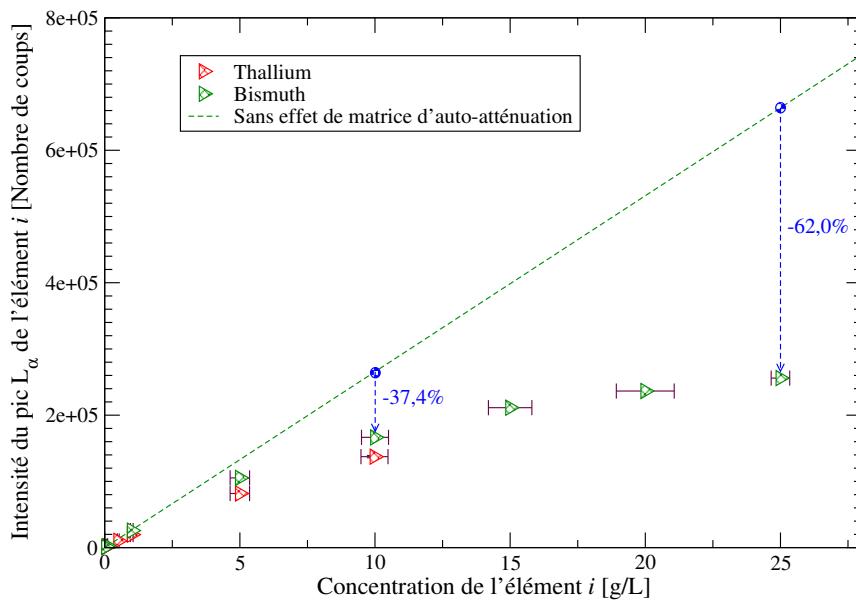


FIGURE 4.57 – Intensité du pic  $L_\alpha$  de l’élément thallium et bismuth en fonction de leur concentration.

#### Correction des effets de matrice par le pic Compton avec MCDWIN

Pour corriger ces effets d’auto-atténuation, la méthode par le pic de diffusion Compton décrite dans le chapitre 1 est utilisée. L’intensité (aire) du pic Compton est calculée par MCDWIN avec une fonction gaussienne entre le canal 3458 et 3806, soit entre une énergie de 17,16 keV et 18,88 keV. L’intensité du pic  $L_\alpha$  de l’élément est ensuite divisée par celle du pic Compton.

Cette méthode corrige correctement les effets de matrice pour les deux éléments étudiés sur l’ensemble du domaine analytique puisque des droites sont obtenues, de surcroît avec des bons coefficients de corrélation (figure : 4.58 et tableau : 4.34). Les équations d’étalonnage sont données ci-dessous (équations : 4.19 et 4.20). Des solutions monoélémentaires de thallium et de bismuth peuvent être alors analysées et quantifiées avec le logiciel MCDWIN entre 0 et 20 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> 5%.

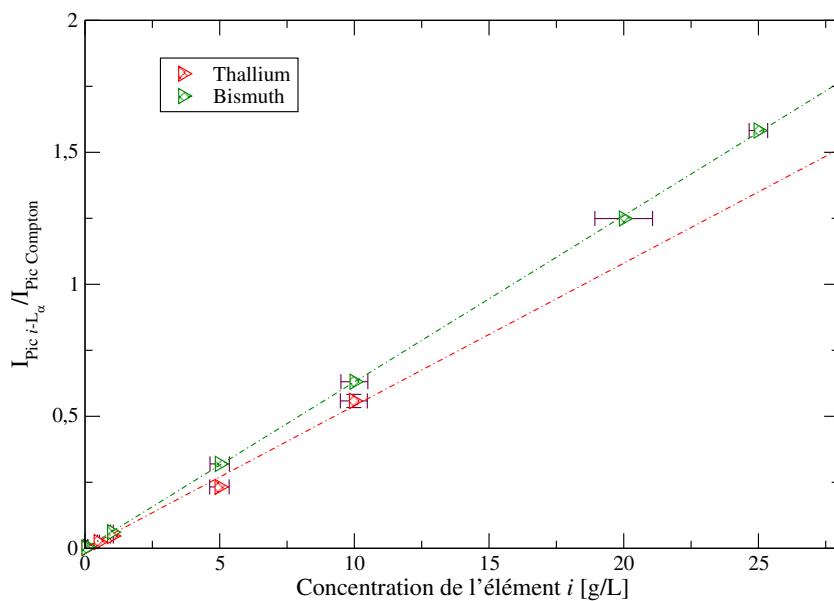


FIGURE 4.58 – Droites d’étalonnage obtenues après correction par le pic Compton pour les éléments thallium et bismuth avec le logiciel MCDWIN.

|                |       |       |
|----------------|-------|-------|
|                | Tl    | Bi    |
| R <sup>2</sup> | 0,996 | 0,999 |

Tableau 4.34 – Coefficient de corrélation des droites d'étalonnage obtenues avec MCDWIN et la configuration 3.

$$\frac{I_{Tl}}{I_{Compton}} = -0,002 + 0,05401 C_{Tl} [g/L] \quad (4.19)$$

$$\frac{I_{Bi}}{I_{Compton}} = -0,000271 + 0,06302 C_{Bi} [g/L] \quad (4.20)$$

## IV Conclusion - sélection de la configuration la plus adaptée pour les transuraniens

Les résultats des trois configurations du spectromètre sont comparés pour déterminer la configuration la plus adaptée à la quantification des éléments uranium, plutonium et américium entre 20 mg/L et 20 g/L. Les critères examinés sont : l'intensité du pic  $L_\alpha$ , la limite de détection, l'incertitude des pics  $L_\alpha$  et Compton, le domaine analytique obtenu après correction des effets de matrice, l'intensité du bruit de fond à 14 keV (position des pics de fluorescence des transuraniens), la possibilité de détecter de faibles teneurs de fer ou de cuivre (tableau : 4.35).

| Configurations  | - 1 -<br>Filtre Mo | - 2 -<br>Cible Ru et filtre Cu devant le générateur X        | - 3 -<br>Cible Ru autour du détecteur avec filtre Cu        | - 3 bis -<br>Cible Ru autour du détecteur sans filtre Cu |
|---|--------------------|--|---|--|
| Intensité Tl- $L_\alpha$ [cps] pour une solution de Tl à 5 g/L dans HNO <sub>3</sub> à 5% | 76667              | 27546  | 81066   | 220381   |
| Limite de détection Bi [mg/L]   | 8                  | >50  | 7   | ?  |
| Incertitudes des mesures pour une solution de Tl à 5 g/L dans HNO <sub>3</sub> à 5%       | ?                  | Tl- $L_\alpha$ : 1,02%<br>Compton : 1,21% pour 1000 secondes | Tl- $L_\alpha$ : 1,27%<br>Compton : 4,31% pour 300 secondes | ?  |
| Auto-atténuation du pic Bi- $L_\alpha$ pour une solution de Bi à 10 g/L [%]               | 49,0               | ?  | 37,4  | ?  |
| Domaine analytique  | 13 mg/L à 10 g/L   | 85 mg/L à 20 g/L   | 12 mg/L à 20 g/L  | ?  |
| Bruit de fond à 14 keV [cps/canal]  | ~ 400              | ~ 4  | ~ 30  | ~ 150  |
| Possibilité de détecter des faibles teneurs de Fe ou Cu                                   | Cu uniquement      |  | En choisissant une ouverture plus réduite de la cible       |  |

Tableau 4.35 – Performances des différentes configurations du spectromètre.

L'intensité du pic  $Tl-L_\alpha$ , qui est le critère le plus important, est avec une solution de thallium à 5 g/L dans une matrice  $HNO_3$  à 5 % (figure : 4.59) : de 76667 coups pour la configuration 1, de 27546 coups pour la configuration 2, de 81066 coups pour la configuration 3. Le pic  $Tl-L_\alpha$  le plus intense est donc obtenu avec la configuration 3. Si, l'intensité du pic n'était malgré tout pas suffisante pour dominer les pics de conversion interne des radioéléments (chapitre 6), il pourrait être judicieux d'enlever le filtre en cuivre de cette configuration 3 puisque en l'ôtant, l'intensité du pic  $Tl-L_\alpha$  augmente encore de 171%. Comparons maintenant la limite de détection ( $3\sigma$ ) de l'élément bismuth : calculée à 8 mg/L pour la configuration 1, estimée à plus de 50 mg/L pour la configuration 2 et calculée à 7 mg/L pour la configuration 3, soit la plus basse limite de détection. Coté incertitudes de mesure, l'incertitude du pic  $Tl-L_\alpha$  de la configuration 3 pour une acquisition de 300 secondes est comparable à celle d'une configuration 2 pour une acquisition de 1000 secondes. L'incertitude du pic Compton y est en revanche plus élevée d'environ 3 points (ou %) par rapport à la configuration 2. Passons aux effets d'auto-atténuation des pics L : le pic  $Bi-L_\alpha$  est atténué, pour une solution de Bi à 10 g/L, de 49% pour la configuration 1 et de seulement de 37,4% pour la configuration 3. Ce point, qui reste à comprendre, nous montre que les effets d'auto-atténuation sont plus faibles à corriger pour la configuration 3. Ces effets sont corrigés pour les éléments Tl et Bi : par le pic Rayleigh jusqu'à 10 g/L pour la configuration 1, et par le pic Compton jusqu'à 20 g/L pour la configuration 2 et 3. Les configurations 2 et 3 sont donc adaptées pour corriger les effets d'auto-atténuation des éléments Tl et Bi jusqu'à 20 g/L.

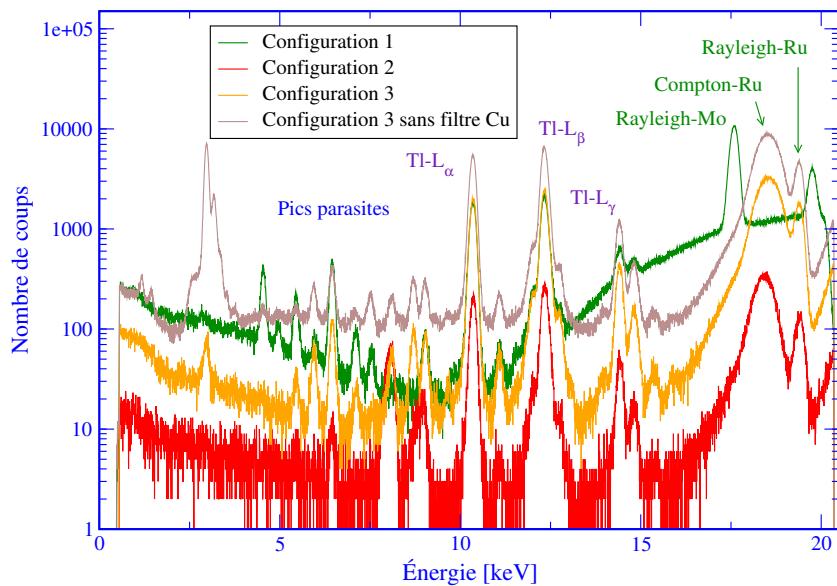


FIGURE 4.59 – Spectre XRF des trois configurations obtenu avec une solution de thallium à 5 g/L

**La configuration 3 est donc la configuration la plus performante en raison de la forte intensité du pic  $Tl-L_\alpha$ , de sa limite de détection, de la correction des effets de matrice pour les éléments d'intérêt jusqu'à 20 g/L. Cette configuration 3 est également la seule configuration sans collimateur facilitant la dissipation de la chaleur du générateur X. La durée de vie du générateur X pourrait alors être meilleure. De plus, comme le bruit de fond est relativement constant avec cette configuration, la limite de détection des radioéléments devrait être légèrement améliorée. En revanche, l'incertitude du pic Compton de cette configuration 3, qui est assez mauvaise, peut être améliorée au vu des résultats de la configuration 2.**

Cette configuration 3 est donc la configuration la plus adaptée à la quantification des éléments U, Pu et Am entre 20 mg/L et 20 g/L.



# Chapitre 5

## Développement expérimental approfondi de la 3ème configuration

Étant la configuration la plus adaptée à la quantification des éléments uranium, plutonium et americium, la configuration 3 est développée dans ce chapitre de manière plus approfondie avec des solutions non radioactives. L'origine des incertitudes des mesures des pics L et Compton est déterminée dans le but d'améliorer la qualité et la fiabilité d'une acquisition. Ensuite, nous traitons les spectres de fluorescence X avec un logiciel de déconvolution pour caractériser et prendre en compte les traînes de gauche des pics L et pour déconvoluer les pics de diffusion. Un étalonnage est de nouveau réalisé pour les éléments thallium et bismuth. Grâce à des solutions biélémentaires composées d'éléments non radioactifs en fortes concentrations relatives, nous déterminerons si des solutions radioactives avec des rapports  $C_{Pu}/C_U$  ou  $C_{Pu}/C_{Am} \gg 100$  pourront être quantifiées avec un écart à la justesse inférieur à 10 %. L'influence de la matrice nitrique de l'échantillon sera enfin examinée.

### Sommaire

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| I     | Origines et amélioration de l'incertitude due aux paramètres instrumentaux et expérimentaux        | 173 |
| I.1   | Origines de l'incertitude . . . . .  | 173 |
| I.1.1 | Incertitude de mesure engendrée par la présence du filtre en cuivre . . . . .                      | 173 |
| I.1.2 | Incertitude de mesure avec un filtre en cuivre - Intérêt de l'utilisation d'un élastique . . . . . | 176 |
| I.1.3 | Incertitude des mesures engendrée par le positionnement des composants du système . . . . .        | 177 |
| I.1.4 | Incertitude des mesures - Analyse en ligne simulée . . . . .                                       | 178 |
| I.2   | Exploitation des mesures de répétabilité et de reproductibilité . . . . .                          | 180 |
| II    | Traitement des spectres avec un logiciel de déconvolution . . . . .                                | 182 |
| II.1  | Sélection du logiciel de déconvolution . . . . .   | 182 |
| II.2  | Traitement des spectres avec COLEGRAM . . . . .  | 182 |
| II.3  | Incertitude due aux traitements des spectres . . . . .   | 184 |
| II.4  | Étalonnage des éléments : thallium et bismuth avec COLEGRAM . . . . .                              | 185 |
| III   | Solution avec des éléments en fortes concentrations relatives . . . . .                            | 186 |
| III.1 | Solution composée de thallium et de bismuth . . . . .  | 186 |
| III.2 | Solution composée de platine et d'or . . . . .   | 188 |
| IV    | Influence de la matrice d'acide nitrique . . . . .   | 189 |
| V     | Conclusion . . . . .   | 190 |



## I Origines et amélioration de l'incertitude due aux paramètres instrumentaux et expérimentaux

L'origine des incertitudes des mesures, qui est une information essentielle pour évaluer la qualité et la fiabilité d'une acquisition, est déterminée pour cette configuration 3. L'incertitude de la mesure peut être alors réduite donnant lieu à une quantification plus précise des éléments d'intérêt.

Pour commencer, rappelons les résultats des tests de répétabilités et de reproductibilités de la configuration 3 obtenues dans le chapitre 4 lorsque le même échantillon est enlevé puis remis sur le support (tableau : 4.30 page 163). La répétabilité de la mesure d'intensité du pic  $\text{Ti-L}_\alpha$  très satisfaisante est 5,4 fois meilleure que celle du pic Compton. La reproductibilité de la mesure d'intensité du pic  $\text{Ti-L}_\alpha$  est 4,7 fois moins bonne que sa répétabilité et 3,4 fois meilleure que la reproductibilité de la mesure d'intensité du pic Compton.

Pour expliquer les origines de l'incertitude et améliorer la répétabilité de la mesure d'intensité du pic Compton et la reproductibilité des mesures d'intensité des pics  $\text{Ti-L}_\alpha$  et Compton, nous allons poursuivre par différents tests de répétabilité et reproductibilité.

Toutes choses égales par ailleurs, nous allons évaluer l'incertitude des mesures provoquées par :

- la présence du filtre en cuivre en sortie du générateur X,
- la mise en place d'un moyen simple pour contrôler la distance échantillon-détecteur,
- le générateur X,
- le repositionnement des instruments.

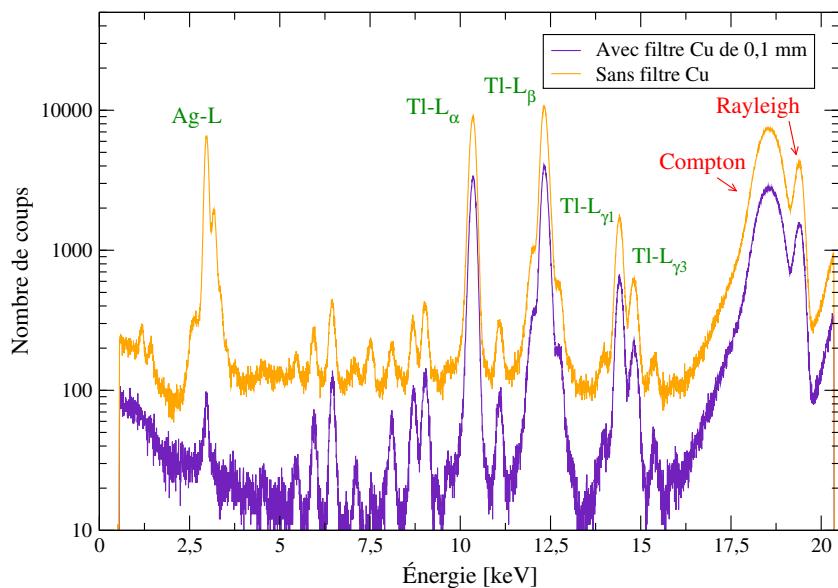
Enfin, l'incertitude du spectre de fluorescence X sera déterminée pour l'analyse en ligne sur un procédé, c'est-à-dire sans modifier aucun de ces paramètres, hormis l'arrêt et la remise en marche du spectromètre.

Ces mesures d'une durée de 300 secondes se poursuivent, conformément au chapitre 4, avec une solution de thallium à 9,98 g/L dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 2-5%. Le générateur X et le détecteur sont positionnés respectivement à 40 mm et 2 mm de la surface de l'échantillon. Un filtre en cuivre de 0,1 mm et une cible de ruthénium avec une ouverture de 15 mm de diamètre sont également utilisés.

### I.1 Origines de l'incertitude

#### I.1.1 Incertitude de mesure engendrée par la présence du filtre en cuivre

L'incertitude engendrée par la présence du filtre en cuivre est à présent étudiée. Lorsque le filtre Cu d'une épaisseur 0,1 mm est enlevé en sortie du générateur X, le bruit de fond aux moyennes énergies n'est plus coupé (figure : 5.1). Le pic Ag-L issu du générateur X est même présent à 2,98 keV.

FIGURE 5.1 – Spectre de fluorescence X d'une solution de thallium à 9,98 g/L dans HNO<sub>3</sub> à 2-5%.

Les instruments dans le spectromètre restent fixes. L'opération effectuée entre chaque série de mesures consiste à enlever puis remettre l'échantillon dans le support (figure : 5.2).

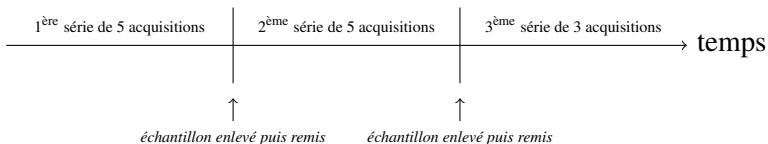


FIGURE 5.2 – Protocole pour mesurer l'incertitude des mesures engendrée par l'absence du filtre en cuivre.

En l'absence de filtre en cuivre, la répétabilité de la mesure d'intensité du pic Tl-L<sub>α</sub> passe de 0,27% à 0,16%, soit 1,6 fois meilleure (tableaux : 4.30 et 5.1). Cette amélioration de la répétabilité pourrait être due à une intensité 2,7 fois plus élevée du pic Tl-L<sub>α</sub>. En revanche, la répétabilité de la mesure d'intensité du pic Compton est identique. La forte intensité du pic Compton en l'absence de filtre en cuivre n'a donc aucune influence sur la répétabilité. La reproductibilité des mesures d'intensité des pics Tl-L<sub>α</sub> et Compton est identique avec ou sans filtre en cuivre. Le gain en répétabilité du pic Tl-L<sub>α</sub> est alors perdu. Au final, le filtre de cuivre en sortie du générateur X n'a donc aucune influence sur la reproductibilité des mesures d'intensité des pics Tl-L<sub>α</sub> et Compton.

|  | Ag-L    |         |         | Tl-L <sub>α</sub> |         |         | Compton |         |         | Rayleigh |         |         |
|--|---------|---------|---------|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|
|  | série 1 | série 2 | série 3 | série 1           | série 2 | série 3 | série 1 | série 2 | série 3 | série 1  | série 2 | série 3 |
| Moyenne de la série [nombre de coups]                    | 145440  | 162534  | 154840  | 369990            | 361511  | 362987  | 712962  | 773171  | 753115  | 146420   | 140889  | 143876  |
| CV <sub>r<sub>i</sub></sub> répétabilité de la série [%] | 0,37    | 0,42    | 0,20    | 0,09              | 0,17    | 0,21    | 1,29    | 0,51    | 2,19    | 1,34     | 0,22    | 1,73    |
| Moyenne [nombre de coups]                                | 154271  |         |         | 364829            |         |         | 746416  |         |         | 143728   |         |         |
| CV <sub>r</sub> répétabilité [%]                         | 0,35    |         |         | 0,16              |         |         | 1,49    |         |         | 1,28     |         |         |
| CV <sub>R</sub> reproductibilité [%]                     | 5,56    |         |         | 1,25              |         |         | 4,32    |         |         | 2,24     |         |         |

Tableau 5.1 – Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics Ag-L, Tl-L<sub>α</sub>, Compton et Rayleigh réalisées avec la configuration 3 sans filtre cuivre et sans repositionnement des instruments.

Malgré une bonne répétabilité, la reproductibilité de la mesure d'intensité du pic Ag-L semble a priori médiocre puisqu'elle est supérieure à 5 %. Entre chaque série d'acquisitions, l'intensité du pic Ag-L évolue de façon importante (figure : 5.3). Pour comprendre l'interaction des photons Ag-L issus du générateur X avec le système "échantillon-demi protection PbAl-cible", une étude de l'énergie absorbée par ces éléments a été effectuée par simulation numérique (figure : 5.4).

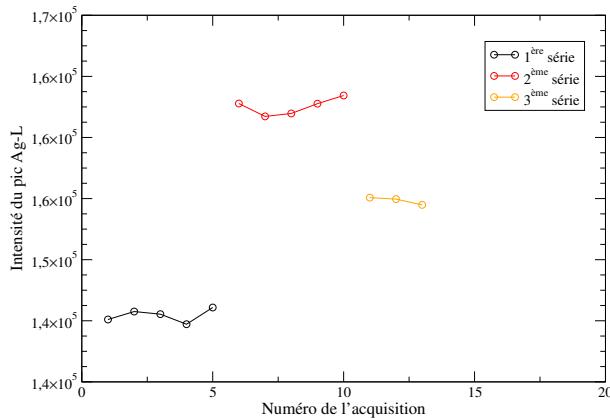


FIGURE 5.3 – Évolution de l'intensité du pic Ag-L - Influence de la position des instruments.

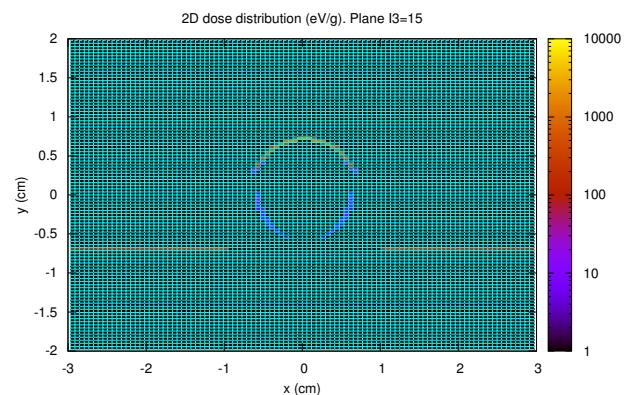


FIGURE 5.4 – Distribution de l'énergie absorbée au sein du spectromètre

La distribution de l'énergie absorbée au sein du spectromètre montre un résultat intéressant : la protection demi-cylindrique en plomb et la cible secondaire en ruthénium sont excitées, tandis que la paroi de l'échantillon arrête la totalité des photons X Ag-L. Ainsi, aucun photon X n'est mesuré dans la solution liquide. La solution liquide n'est par conséquent pas excitée par des photons de faible énergie. Les rayons X, qui ne sont pas absorbés par la paroi de l'échantillon, sont diffusés de manière élastique et une fraction de ces photons est mesurée par le détecteur SDD. La paroi du flacon joue le rôle de *miroir*. L'intensité du pic Ag-L dépend alors de la position de l'échantillon. Comme la reproductibilité de la mesure d'intensité du pic Ag-L est faible, la reproductibilité de la position de l'échantillon est donc mauvaise.

Face à ce problème, un moyen simple mais efficace est mis en place afin de maintenir constante la distance entre l'échantillon et le détecteur. Il s'agit d'un élastique (figure : 5.5). Les prochaines acquisitions se dérouleront avec un élastique et un filtre en cuivre.

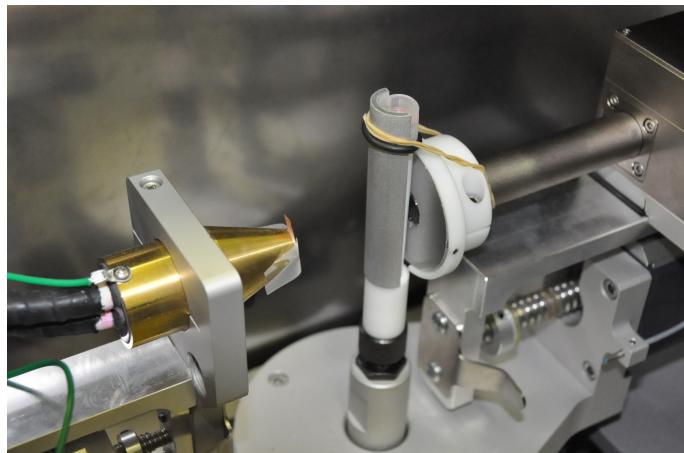


FIGURE 5.5 – Distance constante entre l'échantillon et le détecteur avec un élastique.

Suite à un disfonctionnement de l'alimentation haute tension du générateur X, l'alimentation haute tension et le générateur X sont remplacés par un dispositif neuf Moxtek identique puis le système est ré-étalonné.

### I.1.2 Incertitude de mesure avec un filtre en cuivre - Intérêt de l'utilisation d'un élastique

L'incertitude engendrée par ce nouveau générateur X et par l'élastique est déterminée avec 3 séries de 5 acquisitions de 300 secondes (figure : 5.6). Entre chaque série, l'élastique et l'échantillon sont enlevés puis remis. Les répétabilités des mesures d'intensité passent de 0,27% à 0,33% pour le pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  et de 1,47% à 1,68% pour le pic Compton, elles sont donc moins bonnes qu'auparavant de 22% et 14% (tableau : 5.2). La stabilité du nouveau générateur X semble alors moins bonne.

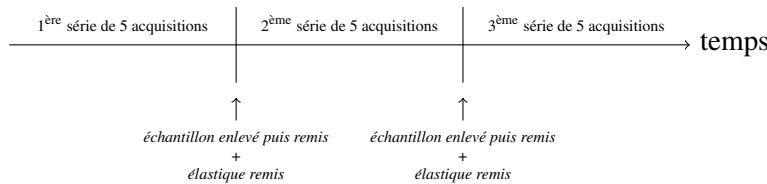


FIGURE 5.6 – Protocole pour mesurer les incertitudes des mesures sans repositionnement des instruments.

|  | Tl-L <sub><math>\alpha</math></sub> |         |         | Compton |         |         | Rayleigh |         |         |
|--|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|
|  | série 1                             | série 2 | série 3 | série 1 | série 2 | série 3 | série 1  | série 2 | série 3 |
| Moyenne de la série [nombre de coups]                    | 141233                              | 137281  | 143536  | 269982  | 245255  | 275212  | 54069    | 52428   | 53745   |
| CV <sub>r<sub>i</sub></sub> répétabilité de la série [%] | 0,33                                | 0,13    | 0,44    | 0,91    | 2,19    | 1,78    | 3,51     | 2,68    | 4,20    |
| Moyenne des séries [nombre de coups]                     | 140683                              |         |         | 263483  |         |         | 53414    |         |         |
| CV <sub>r</sub> répétabilité [%]                         | 0,33                                |         |         | 1,68    |         |         | 3,53     |         |         |
| CV <sub>R</sub> reproductibilité [%]                     | 2,27                                |         |         | 6,26    |         |         | 3,56     |         |         |

Tableau 5.2 – Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics Tl-L <sub>$\alpha$</sub> , Compton et Rayleigh, réalisées avec la configuration 3, un filtre en cuivre de 0,1 mm et un élastique sans repositionnement des instruments.

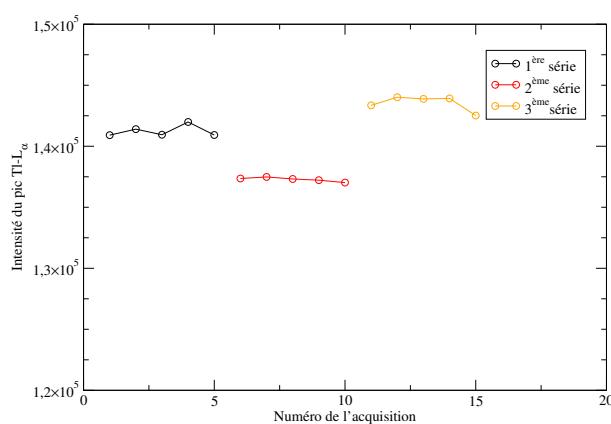


FIGURE 5.7 – Intensité du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  au cours des acquisitions.

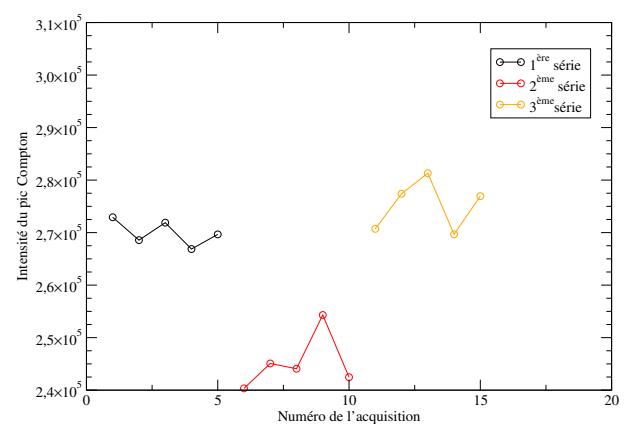


FIGURE 5.8 – Intensité du pic Compton au cours des acquisitions.

La reproductibilité des mesures d'intensité des pics  $\text{Ti-L}_\alpha$  et Compton est respectivement 6,8 et 3,7 fois moins bonne que la répétabilité de ces pics. Pour mémoire, avec une configuration sans élastique, la reproductibilité des pics  $\text{Ti-L}_\alpha$  et Compton était respectivement 4,7 et 2,9 fois moins bonne que la répétabilité de ces pics. L'utilisation d'un élastique n'améliore donc pas la reproductibilité des mesures mais la détériore. De mon point de vue, la reproductibilité se détériore, non pas à cause du faible jeu de l'échantillon dans le support échantillon (figure : 5.9), mais à cause d'une distance échantillon-détecteur plus faible. Plus la distance échantillon-détecteur est faible, plus la sensibilité de l'intensité est grande. Pourrait-t-on alors améliorer la reproductibilité avec une distance échantillon-détecteur plus grande ? Pour le savoir, il faudrait déterminer la répétabilité et la reproductibilité avec une distance échantillon-détecteur plus grande.

**Proposition 5 :** Déterminer, sans élastique, la répétabilité et la reproductibilité des mesures d'intensité des pics  $\text{Ti-L}_\alpha$  et Compton avec une solution de thallium à 9,98 g/L dans une solution  $\text{HNO}_3$  2-5% pour un détecteur à 3 mm puis à 5 mm de la surface de l'échantillon, puis comparer au tableau 4.30.

L'utilisation d'un élastique ne serait pas nécessaire pour la quantification des éléments d'intérêt. Cependant, vu que les mesures ont été exploitées bien après les avoir réalisées, les expériences qui suivent ont malheureusement été réalisées avec un élastique.

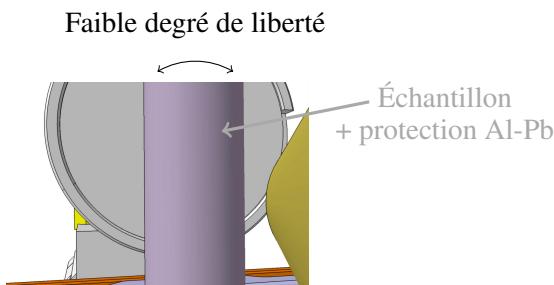


FIGURE 5.9 – Position incertaine de l'échantillon dans l'axe vertical

### I.1.3 Incertitude des mesures engendrée par le positionnement des composants du système

La position des composants (générateur X, détecteur SDD) étant contrôlée au moyen d'une interface graphique par des micro-moteurs, nous devons nous assurer que la position souhaitée est juste et reproductible.

Nous avons procédé à 3 séries de 5 acquisitions de 300 secondes (tableau : 5.10). Entre chaque série, l'échantillon est enlevé puis remis dans le support et les composants du système mis en position initiale avec la fonction *home* de l'interface graphique puis repositionnés. La reproductibilité est de 3,02 % pour le pic  $\text{Ti-L}_\alpha$  et de 7,27 % pour le pic Compton. À chaque réinitialisation de la position des instruments, l'intensité varie beaucoup plus qu'avec des instruments fixes (figures : 5.11 et 5.12). La reproductibilité est donc moins bonne lorsqu'on réinitialise la position des instruments.

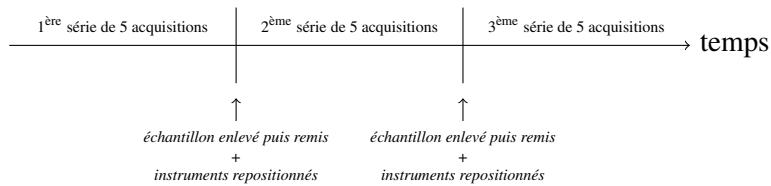


FIGURE 5.10 – Protocole pour mesurer les incertitudes des mesures.

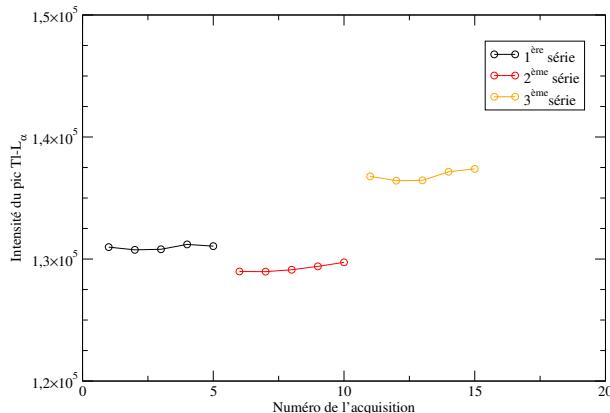
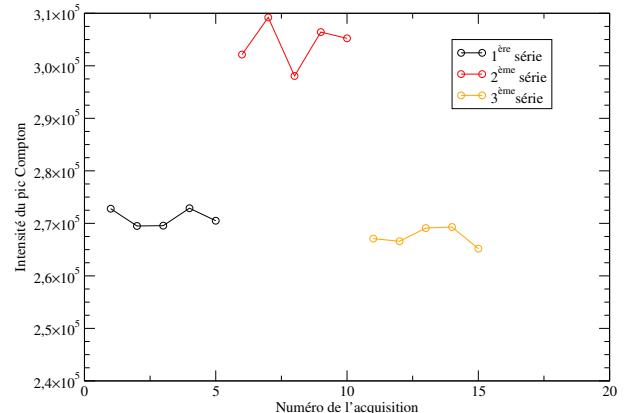

 FIGURE 5.11 – Intensité du pic Tl-L<sub>α</sub> au cours des acquisitions - Influence de la position des instruments.


FIGURE 5.12 – Intensité du pic Compton au cours des acquisitions - Influence de la position des instruments.

|  | Tl-L <sub>α</sub> |         |         | Compton |         |         | Rayleigh |         |         |
|--|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|
|  | série 1           | série 2 | série 3 | série 1 | série 2 | série 3 | série 1  | série 2 | série 3 |
| Moyenne de la série [nombre de coups]                    | 130956            | 129238  | 136836  | 271046  | 304215  | 276455  | 52445    | 52581   | 54064   |
| CV <sub>r<sub>i</sub></sub> répétabilité de la série [%] | 0,14              | 0,25    | 0,31    | 0,62    | 1,40    | 0,65    | 3,10     | 2,62    | 2,75    |
| Moyenne des séries [nombre de coups]                     | 132343            |         |         | 283905  |         |         | 53030    |         |         |
| CV <sub>r</sub> répétabilité [%]                         | 0,25              |         |         | 1,01    |         |         | 2,83     |         |         |
| CV <sub>R</sub> reproductibilité [%]                     | 3,02              |         |         | 7,27    |         |         | 3,05     |         |         |

 Tableau 5.3 – Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics Tl-L<sub>α</sub>, Compton et Rayleigh réalisées avec la configuration 3, un filtre en cuivre de 0,1 mm et un élastique avec repositionnement des instruments.

La position des instruments est alors légèrement différente à chaque série d'acquisitions. Les instruments devront impérativement être fixés lors de la quantification des éléments.

#### I.1.4 Incertitude des mesures - Analyse en ligne simulée

Comme la reproductibilité des pics Tl-L<sub>α</sub> et Compton n'a pas été améliorée jusqu'ici et sont a priori due à la position de l'échantillon, les mesures suivantes sont réalisées sans modifier aucun paramètre excepté l'arrêt et la remise en marche du spectromètre. Ces mesures déterminent en d'autres termes l'incertitude d'une analyse en ligne (installation du spectromètre sur le procédé). L'échantillon peut être vu comme une partie d'une canalisation d'un procédé.

À l'issue de chaque série d'acquisitions, le spectromètre est éteint puis rallumé une demi-journée après (figure : 5.13). L'intensité du pic  $\text{Ti-L}_\alpha$  a une stabilité exceptionnelle durant les 5 acquisitions successives et

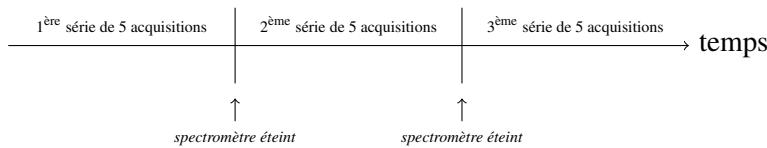


FIGURE 5.13 – Protocole pour mesurer les incertitudes de mesures sans repositionnement des instruments.

entre chaque série de mesures (figure : 5.14). L'intensité du pic Compton est également plus stable entre chaque série (figure : 5.15), mais reste toutefois moins stable que l'intensité du pic  $\text{Ti-L}_\alpha$ . Étrangement, l'intensité du pic Compton varie plus ici dans une série que dans le précédent test.

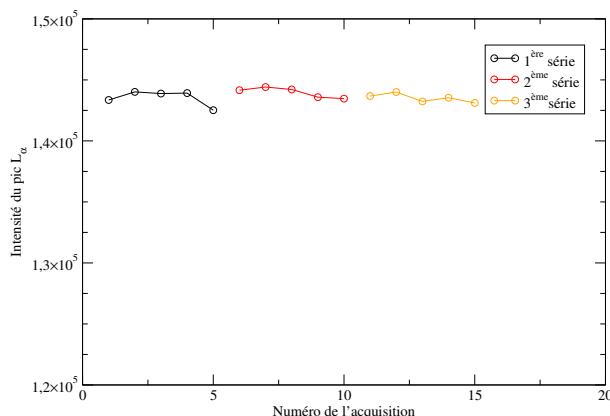


FIGURE 5.14 – Intensité du pic  $\text{Ti-L}_\alpha$  au cours des acquisitions.

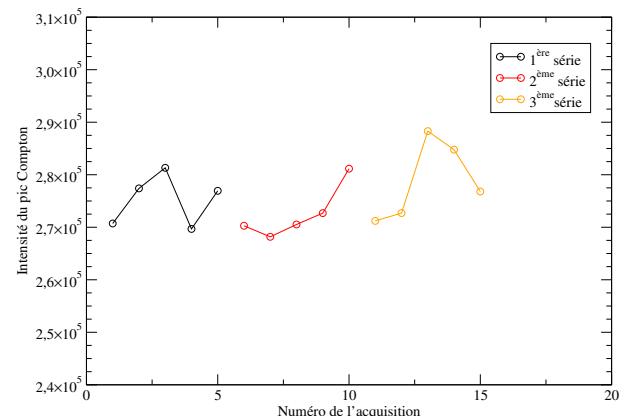


FIGURE 5.15 – Intensité du pic Compton au cours des acquisitions.

La reproductibilité pour une analyse en ligne simulée est en effet excellente ; elle est respectivement de 0,35 % pour le pic  $\text{Ti-L}$  et de 2,23 % pour le pic Compton (tableau : 5.4). Le fait que l'échantillon ne soit pas bougé entre 2 séries de mesures améliore grandement la reproductibilité, ce qui montre que ce paramètre est l'effet prépondérant pour cette analyse statistique.

|  | Ti-L <sub>α</sub> |         |         | Compton |         |         | Rayleigh |         |         |
|--|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|
|  | série 1           | série 2 | série 3 | série 1 | série 2 | série 3 | série 1  | série 2 | série 3 |
| Moyenne de la série [nombre de coups]                    | 143536            | 143967  | 143514  | 275212  | 272567  | 278757  | 53745    | 54311   | 54734   |
| CV <sub>r<sub>i</sub></sub> répétabilité de la série [%] | 0,44              | 0,29    | 0,25    | 1,78    | 1,85    | 2,69    | 4,20     | 2,82    | 2,14    |
| Moyenne des séries [nombre de coups]                     | 143672            |         |         | 275512  |         |         | 54263    |         |         |
| CV <sub>r</sub> répétabilité [%]                         | 0,33              |         |         | 2,15    |         |         | 3,16     |         |         |
| CV <sub>R</sub> reproductibilité [%]                     | 0,35              |         |         | 2,23    |         |         | 2,97     |         |         |

Tableau 5.4 – Incertitude des mesures : Analyse en ligne simulée.

L'analyse in-line aura a priori une répétabilité et une reproductibilité meilleures que celles obtenues avec une analyse hors ligne.

**Proposition 6 :** Procéder avec cette configuration à une analyse in-line permettrait de minimiser l'incertitude des pics d'intérêt.

## I.2 Exploitation des mesures de répétabilité et de reproductibilité

Procédons à l'exploitation des mesures des différents tests de répétabilité et de reproductibilité avec le tableau ci-dessous.

|   | Protocole expérimental  | Incertitude                              | Ag-L         | Tl-L <sub>α</sub> | Compton      | Rayleigh     |
|---|---|--|--------------|-------------------|--------------|--------------|
| 1 | <b>Échantillon enlevé puis remis</b>  | répétabilité [%]<br>reproductibilité [%] |              | 0,27<br>1,27      | 1,47<br>4,31 | 2,04<br>3,01 |
| 2 | <b>Échantillon enlevé puis remis + sans Filtre Cu</b>                               | répétabilité [%]<br>reproductibilité [%] | 0,35<br>5,56 | 0,16<br>1,25      | 1,49<br>4,32 | 1,28<br>2,24 |
|   | <i>Changement de Générateur X</i>   |  |              |                   |              |              |
| 3 | <b>Échantillon enlevé puis remis + Élastique</b>                                    | répétabilité [%]<br>reproductibilité [%] |              | 0,33<br>2,27      | 1,68<br>6,26 | 3,53<br>3,56 |
| 4 | <b>Échantillon enlevé puis remis + Élastique + Repositionnement des instruments</b> | répétabilité [%]<br>reproductibilité [%] |              | 0,25<br>3,02      | 1,01<br>7,27 | 2,83<br>3,05 |
| 5 | <b>Aucun paramètre modifié</b>  | répétabilité [%]<br>reproductibilité [%] |              | 0,33<br>0,35      | 2,15<br>2,23 | 3,16<br>2,97 |

Tableau 5.5 – Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics en fonction de la ou des variables.

La répétabilité des mesures d'intensité du pic Tl-L<sub>α</sub> est toujours meilleure et au minimum 4 fois supérieure à la répétabilité du pic Compton, et est toujours meilleure et au minimum 7,5 fois supérieure à la répétabilité du pic Rayleigh. Cette détérioration de la répétabilité pourrait être due en partie à la baisse de l'efficacité de détection du détecteur SDD lorsque l'énergie augmente (figure : 1.21 à la page 19). Bien que déjà excellente, la répétabilité du pic Tl-L<sub>α</sub> s'améliore encore lorsqu'on enlève le filtre en cuivre, en d'autres termes quand l'intensité du pic augmente. Une augmentation de l'intensité du générateur X pourrait alors améliorer la répétabilité du pic Tl-L<sub>α</sub>. Concernant la répétabilité des mesures d'intensité du pic Compton, elle s'améliore dans un seul cas, d'environ 40% quand l'influence de la position des composants (générateur X et détecteur SDD) est étudiée. La position des instruments influence donc la répétabilité du pic Compton. Un ré-ajustement de la position des composants pourrait alors réduire la répétabilité du pic Compton.

Lorsque l'échantillon est enlevé puis remis dans le support, le rapport reproductibilité/répétabilité du pic Tl-L<sub>α</sub> est plus mauvais comparé au rapport du pic Compton, et encore plus mauvais comparé au rapport du pic Rayleigh. La position de l'échantillon n'est donc pas reproductible. Contrairement à ce que nous avions prévu, l'utilisation d'un élastique augmente davantage ce rapport pour le pic Tl-L<sub>α</sub> et le pic Compton. Malgré une position de l'échantillon constante, le rapprochement de l'échantillon du détecteur est donc contre productif. Une plus grande distance échantillon-détecteur pourrait améliorer la reproductibilité des pics Tl-L<sub>α</sub> et Compton. Si aucun paramètre n'est modifié, la reproductibilité des mesures est semblable à la répétabilité des mesures.

Avec les résultats dont nous disposons, la répétabilité du pic Compton pourrait être améliorée en réajustant les composants. La réproductibilité des pics Tl-L<sub>α</sub> et Compton pourrait être améliorée de deux façons : soit avec une plus grande distance échantillon-détecteur, soit avec un système et un échantillon immobiles. Nonobstant, l'incertitude relative est de 2,3% pour le pic Tl-L<sub>α</sub> et 6,3 % pour le pic Compton.

## II Traitement des spectres avec un logiciel de déconvolution

Déterminons maintenant les droites d'étalonnage des éléments thallium et bismuth avec un logiciel de déconvolution pour prendre en compte le phénomène de traîne de gauche. Puis, grâce à ces droites d'étalonnage, des solutions composées de thallium et bismuth en fortes concentrations relatives seront analysées et quantifiées.

### II.1 Sélection du logiciel de déconvolution

Examinons d'abord les logiciels de déconvolution proposés par l'étude préliminaire [2]. Deux logiciels y sont proposés : COLEGRAM développé par le Laboratoire National Henri Becquerel, et VISU développé par A&M et commercialisé par la société Safe Technologies. Ces deux logiciels sont différents : le premier étant de préférence destiné à des analyses spécifiques de précision de spectres X et gamma, le second étant voué à des analyses de routine de spectres X durs ( $>50$  keV) et gamma (tableau : 5.6). De plus, contrairement à VISU, COLEGRAM dispose de multiples fonctions d'ajustement disponibles et peut ajuster finement la traîne : il semble donc le logiciel le plus adapté pour déterminer les paramètres de la traîne et pour déconvoluer des pics [91].

|  | <b>COLEGRAM</b> | <b>VISU</b> |
|--|-----------------|-------------|
| Concepteur/Développeur   | CEA/LNHB        | A&M         |
| Adapté aux rayons X entre 0 et 30 keV                          | Oui             | Non         |
| Déconvolution automatique                                      | Non             | Oui         |
| Déconvolution manuelle   | Oui             | Oui         |
| Multiples fonctions d'ajustement (gaussienne, lorentzienne...) | Oui             | Non         |
| Modélisation de traîne   | Oui             | Non         |

Tableau 5.6 – Spécificités des logiciels de déconvolution COLEGRAM et VISU.

Avec COLEGRAM, il est possible de figer ou de laisser libres les paramètres des fonctions. Les paramètres libres sont optimisés soit par la méthode des moindres carrées soit par la méthode du  $\chi^2$ . La justesse de la déconvolution, qui mesure l'écart entre le spectre X modélisé par diverses fonctions mathématiques et le spectre X mesuré, est déterminée et contrôlée par les résidus.

### II.2 Traitement des spectres avec COLEGRAM

Le traitement des spectres mis en place avec COLEGRAM est décrit étape par étape. La première étape définit deux régions d'intérêt (ROI) : une première ROI pour traiter les pics  $L_\alpha$  des éléments, et une seconde ROI pour les pics Compton et Rayleigh. Cette première ROI unit les deux régions d'intérêt des pics  $Tl-L_\alpha$  et  $Bi-L_\alpha$  de MCDWIN ; elle est ainsi délimitée par les canaux 1985 et 2267. La seconde ROI unit également les deux régions d'intérêt des pics Compton et Rayleigh de MCDWIN ; elle est alors comprise entre les canaux 3458 et 3969.

La seconde étape sélectionne les fonctions mathématiques (courbes rouges) pour décrire les pics et le bruit de fond dans chaque région d'intérêt (points expérimentaux de couleur bleu). La première région d'intérêt est traitée avec deux types de fonctions (figure : 5.16). Une fonction de la forme exponentielle est sélectionnée pour le bruit de fond. Les autres fonctions de bruit de fond (background) proposées par COLEGRAM sont moins adaptées puisqu'elles présentent soit une marche soit un nombre élevé de variables. Les pics L sont quant à eux décrits par une fonction de type *Voigt avec traîne* vu que :

- la forme naturelle d'un pic L-X correspond à la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne,
- le pic L est asymétrique.

Le pic  $Bi-L_\alpha$ , qui est composé de deux raies proches indistinctes  $Bi-L_{\alpha_1}$  à 10,838 keV et  $Bi-L_{\alpha_2}$  à 10,730 keV, est ajustée par une seule fonction de Voigt avec traîne.

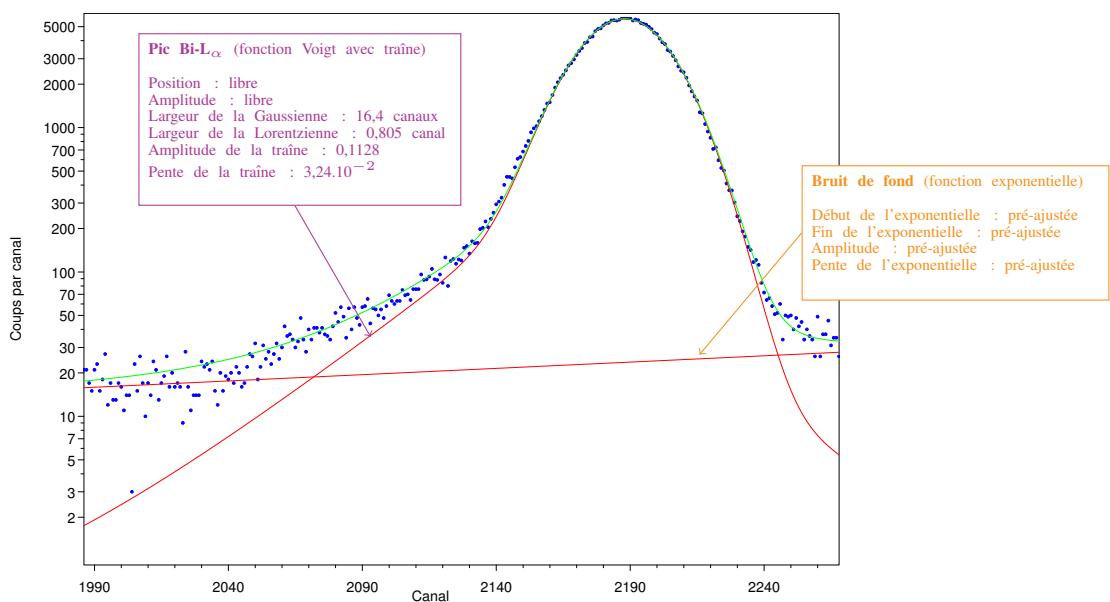


FIGURE 5.16 – Ajustement obtenu avec COLEGRAM du pic Bi-L $\alpha$  par une fonction de Voigt avec traîne d'une solution de bismuth à 20 g/L.

La deuxième région d'intérêt composée des pics Compton et Rayleigh est traitée avec trois types de fonction (figure : 5.17). Une fonction de la forme exponentielle est également choisie pour décrire le bruit de fond. Comme le pic Compton est plus large à mi-hauteur que les pics L, une fonction Gaussienne avec traîne est retenue. Enfin, une fonction Voigt avec traîne est sélectionnée pour le pic Rayleigh.

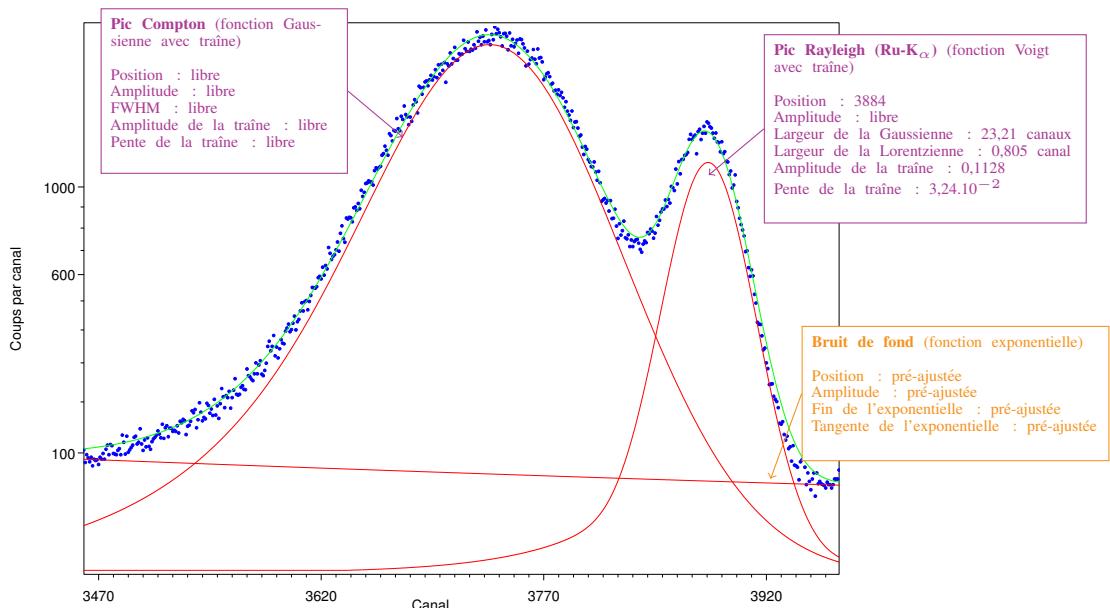


FIGURE 5.17 – Ajustement obtenu avec COLEGRAM des pics Compton et Rayleigh par diverses fonctions d'une solution de bismuth à 20 g/L.

Lors de la troisième étape, les paramètres des fonctions sont optimisés de deux façons dans le but d'ajuster ces fonctions (courbe verte<sup>a</sup>) aux différents points expérimentaux. Ces paramètres sont soit ajustés manuellement puis figés soit laissés libres puis optimisés par la méthode du  $\chi^2$ . Les paramètres des fonctions bruit de fond sont déterminés en premier dans ces deux régions d'intérêt selon la même méthode. La fonction exponentielle

a. La courbe verte est égale à la somme des courbes rouges

du bruit de fond est caractérisée par 4 paramètres : une position de début, une position de fin, son amplitude et sa pente (figures : 5.16 et 5.17). Les paramètres position de début et de fin, qui sont des paramètres figés, correspondent aux bornes de la région d'intérêt. L'amplitude et la pente sont ensuite ajustées manuellement afin de corrérer la fonction aux points expérimentaux du spectre de part et d'autre de la région d'intérêt. Le traitement des pics est ensuite spécifique à chaque région d'intérêt.

Intéressons-nous à la région des pics  $L_\alpha$  des éléments thallium ou bismuth. La fonction de Voigt avec traîne, plus complexe, est caractérisée par 6 paramètres : la position, l'amplitude, la largeur de la gaussienne, la largeur de la lorentzienne, et l'amplitude et la pente de la traîne. Les paramètres largeur de la gaussienne, largeur de la lorentzienne, amplitude et pente de la traîne ont été déterminés avec une solution de bismuth à 20 g/L (figure : 5.16) et une solution de thallium à 9,98 g/L. La largeur de la gaussienne est optimisée par la méthode du  $\chi^2$  et sera figée pour l'ensemble des solutions à 16,2 canaux pour  $Tl-L_\alpha$  et 16,4 canaux pour  $Bi-L_\alpha$ . La largeur de la lorentzienne estimée à environ 8 eV pour les éléments Tl et Bi [27] soit 0,714 canaux, est optimisée par la méthode du  $\chi^2$  puis figée à une valeur de 0,805 canaux. Cette largeur lorentzienne expérimentale est donc plus élevée que la théorie puisqu'une seule fonction de Voigt est utilisée pour les deux pics  $L_{\alpha_1}$  et  $L_{\alpha_2}$ . La position centrale et l'amplitude du pic sont laissées libres et sont déterminées par la méthode du  $\chi^2$ . L'amplitude et la pente de la traîne sont optimisées manuellement avec une solution de bismuth à 20 g/L à 0,1128 et à  $3,24 \cdot 10^{-2}$ . Les paramètres de cette traîne seront utilisés aussi bien pour le pic  $Tl-L_\alpha$  que le pic  $Bi-L_\alpha$ .

Pour la région des pics Compton et Rayleigh, la fonction Gaussienne avec traîne ajustant le pic Compton est caractérisée par 5 paramètres laissés libres : la position, l'amplitude, la largeur à mi-hauteur de la gaussienne, l'amplitude et la pente de la traîne. Le pic Rayleigh est ajusté par une fonction de Voigt avec traîne dont certains paramètres figés sont repris des pics L : largeur de la Lorentzienne, amplitude et pente de la traîne. Les autres paramètres de cette fonction sont laissés libres : position, amplitude, largeur à mi-hauteur de la Gaussienne. Les paramètres libres de ces deux fonctions sont ensuite optimisés par la méthode du  $\chi^2$ .

L'aire de chaque pic (L, Compton, Rayleigh) est calculée par COLEGRAM.

Maintenant que nous avons décrit la méthode de traitement, les éléments sont quantifiés avec le logiciel COLEGRAM.

### II.3 Incertitude due aux traitements des spectres

La procédure de traitement des spectres définie ci-dessus introduit, comme le logiciel MCDWIN, une incertitude supplémentaire. Cette incertitude de traitement de la mesure, due aux paramètres laissés libres et optimisés par la méthode du  $\chi^2$  et aux éventuelles erreurs de paramétrage de l'opérateur, est uniquement déterminée pour le pic  $L_\alpha$  en fonction de la teneur en bismuth dans l'échantillon (tableau : 5.7).

| N° spectre | Concentration Bi [g/L] | Intensité moyenne du pic $Bi-L_\alpha$ [nombre de coups] | Ecart-type | $CV_R$ COLEGRAM [%] |
|------------|------------------------|--|------------|---------------------|
| 1          | 25                     | 267550   | 315,7      | 0,11                |
| 2          | 20                     | 247356   | 1103,8     | 0,4                 |
| 3          | 10                     | 174568   | 1289,2     | 0,7                 |
| 4          | 5                      | 111302   | 441,0      | 0,4                 |
| 5          | 1                      | 28247  | 173,1      | 0,6                 |
| 6          | 0,1                    | 3933   | 158,2      | 4,0                 |
| 7          | 0,05                   | 2353   | 378,3      | 16,0                |

Tableau 5.7 – Incertitude due aux traitements des spectres avec COLEGRAM.

L'objectif est de montrer que les intensités calculées avec COLEGRAM sont fidèles. La région d'intérêt du pic

$L_\alpha$ , qui est définie dans le paragraphe précédent, est traitée à trois reprises pour les 7 spectres de bismuth (figure : 5.18). Entre chaque traitement, les fonctions de Voigt avec traîne et de bruit de fond ainsi que la région d'intérêt sont supprimées puis re-paramétrées.

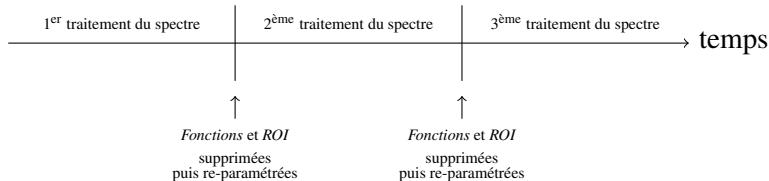


FIGURE 5.18 – Protocole pour mesurer l'incertitude du pic  $L_\alpha$  due aux traitements avec COLEGRAM.

La reproductibilité des traitements pour calculer l'intensité du pic  $L_\alpha$  est excellente pour les solutions avec une teneur en bismuth supérieure à 1 g/L (tableau : 5.7). Elle est en revanche médiocre pour les faibles teneurs en bismuth puisqu'elle devient supérieure à 10 %.

La méthode de traitement des spectres est donc adaptée pour les pics intenses, c'est-à-dire pour les éléments en forte concentration. La quantification des éléments en forte concentration est alors possible avec cette méthode et devra intégrer ces incertitudes. Elle devra en revanche être adaptée pour les pics les moins intenses pour prétendre à un écart à la justesse inférieur à 10 %. Pour réduire l'incertitude de ces pics peu intenses : doit-on utiliser une fonction mathématique plus simple ? Ou doit-on figer davantage de paramètres ?

#### II.4 Étalonnage des éléments : thallium et bismuth avec COLEGRAM

Les spectres de fluorescence des solutions étalons monoélémentaires de thallium et de bismuth acquis au §III.3.8.1 sont maintenant traités avec COLEGRAM. Pour corriger les effets d'auto-atténuation par la méthode du pic Compton, l'intensité des pics  $L_\alpha$  et Compton est calculée pour chacun de ces spectres.

Les effets d'auto-atténuation sont corrigés par cette méthode pour les éléments thallium et bismuth puisque l'étalonnage est linéaire en fonction de la concentration (figure : 5.19 et équations : 5.1, 5.2). Néanmoins, les points semblent moins alignés qu'avec MCDWIN (figure : 4.58 page 167). Cela nous montre de nouveau que des progrès substantiels peuvent encore être réalisés dans les opérations de déconvolution des spectres. Par exemple : la pertinence de l'hypothèse d'une pente et d'une amplitude de la traîne du pic Rayleigh identiques à celles des pics  $L$  de thallium et bismuth est-elle si exacte ?

$$\frac{I_{Tl}}{I_{Compton}} = 1.10^{-5} + 0,0342 C_{Tl} [g/L] \quad (5.1)$$

$$\frac{I_{Bi}}{I_{Compton}} = 0,02455 + 0,0329 C_{Bi} [g/L] \quad (5.2)$$

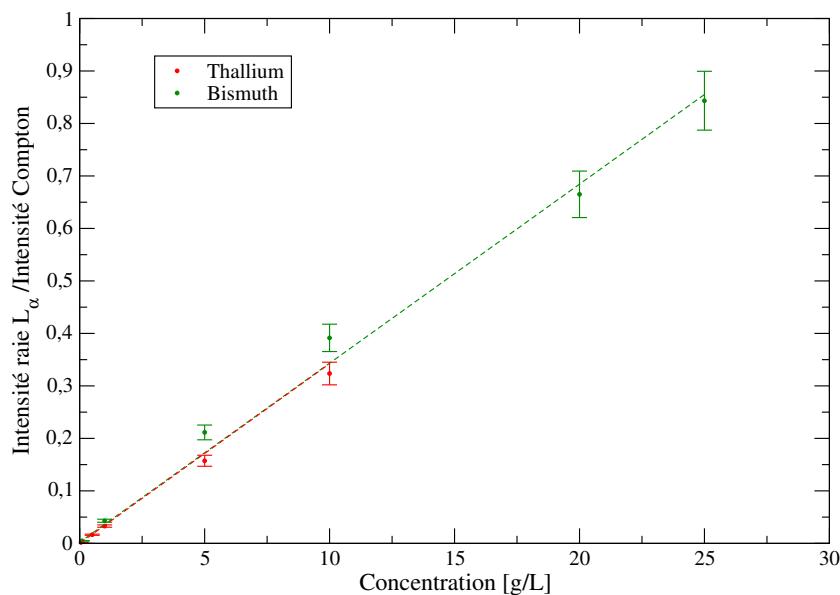


FIGURE 5.19 – Droites d’étalonnage obtenues avec COLEGRAM des éléments thallium et bismuth.

|                  | $^{81}\text{Tl}$ | $^{83}\text{Bi}$ |
|------------------|------------------|------------------|
| $R^2_{COLEGRAM}$ | 0,999            | 0,997            |
| $R^2_{MCDWIN}$   | 0,996            | 0,999            |

Tableau 5.8 – Coefficient de corrélation des droites d’étalonnage des éléments thallium et bismuth avec COLEGRAM.

Le traitement des spectres est alors moins précis avec COLEGRAM qu’avec MCDWIN. Néanmoins, COLEGRAM continue d’être utilisé pour quantifier des solutions avec des éléments dans de fortes concentrations relatives.

### III Solution avec des éléments en fortes concentrations relatives

#### III.1 Solution composée de thallium et de bismuth

Pour déterminer si des solutions composées des éléments uranium et plutonium en fortes concentrations relatives peuvent être, avec cette configuration 3, quantifiées avec un écart à la justesse inférieur à 10 % (équation : 5.3), des solutions biélémentaires de thallium et de bismuth sont confectionnées avec un rapport  $R = C_{Bi}/C_{Tl}$  de plus en plus grand : 75, 225, 475, 600, 975, 1537. Ces solutions sont ensuite analysées pendant 1000 secondes conformément aux précédentes expériences (tableau : 4.31 de la page 164).

$$R = \frac{C_{Pu}}{C_U} \text{ ou } \frac{C_{Bi}}{C_{Tl}} \gg 100 \quad (5.3)$$

avec  $C_i$  la concentration de l’élément  $i$ .

Le pic Tl-L $\alpha$  est non seulement superposé à l’imposante traîne de gauche du pic Bi-L $\alpha$  mais est de plus en plus difficile à distinguer lorsque la concentration en thallium diminue (figure : 5.20). Le pic se distingue de la traîne jusqu’à un rapport  $C_{Bi}/C_{Tl}$  de 475. Le traitement des spectres avec le logiciel de déconvolution COLEGRAM est alors indispensable et demande une grande rigueur.

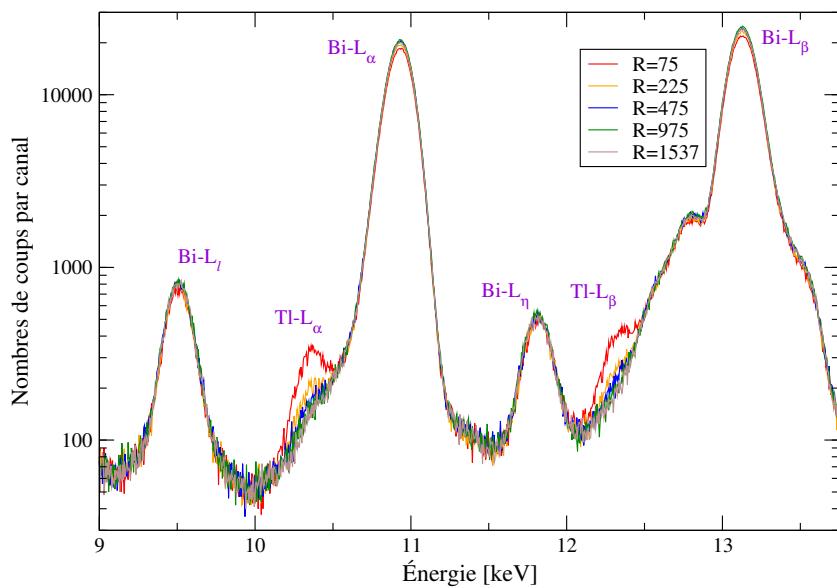


FIGURE 5.20 – Spectres XRF de 1000 secondes de solutions biélémentaires de thallium et de bismuth en fonction du rapport des concentrations  $R=C_{Bi}/C_{Tl}$ .

À l'image des solutions monoélémentaires, nous traitons d'abord la région d'intérêt des pics  $L_\alpha$  (canaux de 1985 à 2267) puis la région des pics Compton et Rayleigh (canaux de 3458 à 3969) pour déterminer l'aire de ces pics.

Comme précédemment, le bruit de fond est ajusté avec une fonction de type exponentielle (figure : 5.21). Le pic Bi-L<sub>α</sub> est ensuite ajusté avec une fonction de Voigt avec traîne. Certains paramètres sont repris du §II.2 et figés. D'autres paramètres, comme la pente et l'amplitude de la traîne, sont repris du §II.2 et ajustés manuellement pour diminuer les résidus de part et d'autre du pic Tl-L<sub>α</sub>. Ensuite, le pic Tl-L<sub>α</sub> est ajusté non pas par une fonction de Voigt avec traîne mais par une fonction gaussienne avec une largeur à mi-hauteur libre. Cette approximation est à priori valable dans la mesure où le pic est large, peu intense et peu diffusé. La position est figée à 2070 et la largeur de la gaussienne et l'amplitude laissées libres. Les paramètres libres de ces 3 fonctions sont enfin optimisés par la méthode du  $\chi^2$ .

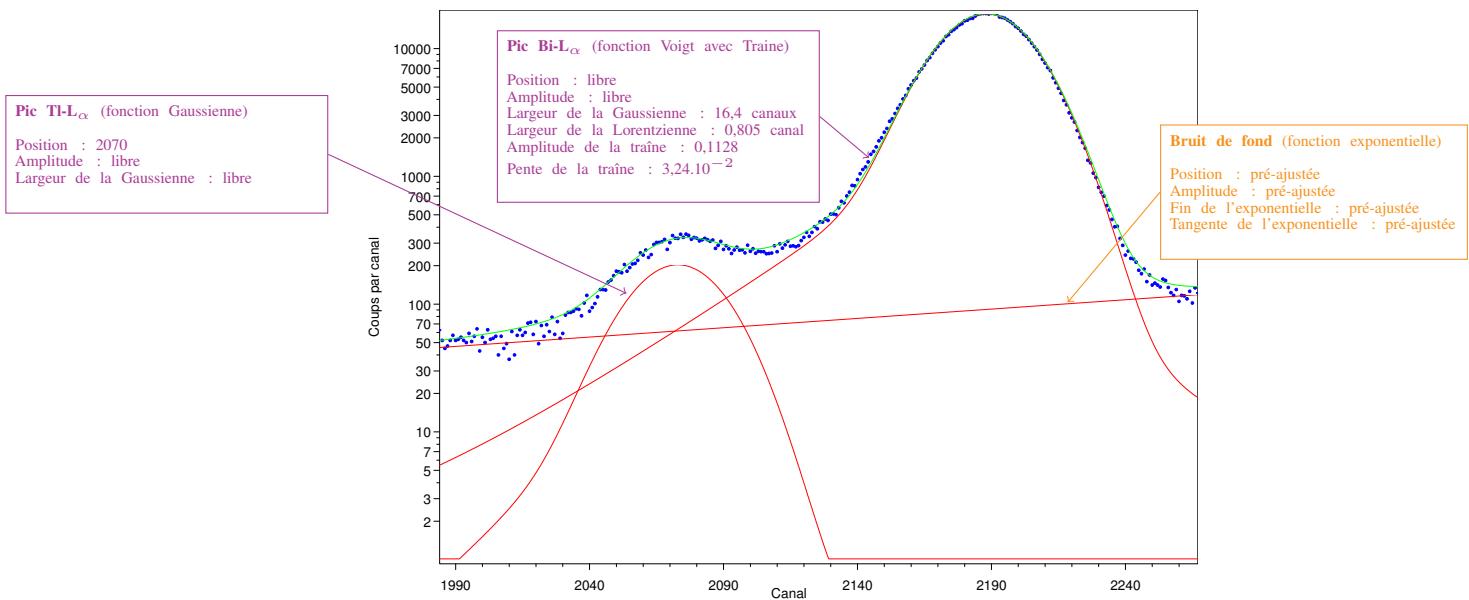


FIGURE 5.21 – Déconvolution du spectre de fluorescence X d'une solution thallium à 0,25 g/L et bismuth à 18,75 g/L, soit un rapport  $C_{Bi}/C_{Tl}$  de 75.

Le traitement des pics Compton et Rayleigh est identique au §II.2.

La concentration des éléments Tl et Bi est déterminée après correction des effets de matrice par le pic Compton avec les droites d'étalonnage obtenues avec COLEGRAM. L'écart à la justesse de l'élément majeur (bismuth) est acceptable pour l'ensemble des solutions puisqu'il est inférieur à 10 %. L'écart à la justesse pour l'élément mineur (thallium) est en revanche inacceptable pour un rapport  $C_{Bi}/C_{Tl}$  supérieur à 975. Au-delà, la concentration calculée de l'élément thallium n'est plus assez précise.

| $C_{Tl}$ réelle<br>[g/L] | $C_{Bi}$ réelle<br>[g/L] | Rapport des<br>concentrations<br>( $R=C_{Bi}/C_{Tl}$ ) | $C_{Tl}$<br>calculée<br>[g/L] | $C_{Bi}$<br>calculée<br>[g/L] | Écart à la<br>justesse Tl<br>[%] | Écart à la<br>justesse Bi<br>[%] |
|--------------------------|--------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0,25                     | 18,75                    | 75   | 0,262                         | 19,516                        | 4,52                             | 3,93                             |
| 0,1                      | 22,5                     | 225  | 0,092                         | 21,476                        | 8,64                             | 4,77                             |
| 0,05                     | 23,75                    | 475  | 0,048                         | 22,472                        | 3,82                             | 5,69                             |
| 0,04                     | 24,00                    | 600  | 0,043                         | 23,762                        | 7,02                             | 1,00                             |
| 0,025                    | 24,375                   | 975  | 0,028                         | 25,622                        | 12,11                            | 4,87                             |
| 0,016                    | 24,600                   | 1537,5   | 0,019                         | 22,712                        | 15,23                            | 8,31                             |

Tableau 5.9 – Écart à la justesse pour les éléments d'intérêt.

Cette configuration 3 est alors en mesure de quantifier des éléments en fortes concentrations relatives jusqu'à un rapport de 600 avec un écart à la justesse inférieur à 10% lorsque l'énergie de la raie de fluorescence de l'élément mineur est inférieure de 0,57 keV à celle de la raie de l'élément majeur. Ce rapport est donc encourageant en vue de l'analyse des échantillons d'uranium et de plutonium.

### III.2 Solution composée de platine et d'or

Pour déterminer si de l'américium en faible teneur peut être quantifié en présence de plutonium en forte teneur, nous étudions maintenant une solution non radioactive bi-élémentaire, dont l'élément majeur a une raie  $L_\alpha$  de fluorescence légèrement moins énergétique que la raie  $L_\alpha$  de l'élément mineur. Les éléments plutonium et americium sont substitués par les derniers éléments du tableau périodique non radioactifs, non CMR et ayant une différence entre leur raie  $L_\alpha$  inférieure à 0,34 keV, à savoir le platine et l'or (tableau : 5.10).

|                       | $^{78}_{\text{Pt}}$ | $^{79}_{\text{Au}}$ | $^{80}_{\text{Hg}}$ | $^{81}_{\text{Tl}}$ | $^{82}_{\text{Pb}}$ | $^{83}_{\text{Bi}}$ | $^{84}_{\text{Po}}$ | $^{239}_{\text{Pu}}$ | $^{241}_{\text{Am}}$ |
|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| Raie $L_\alpha$ [keV] | 9,442               | 9,713               | CMR                 | 10,267              | CMR                 | 10,838              | Radioactif          | 14,279               | 14,617               |

Tableau 5.10 – Énergie des raies  $L_\alpha$  des éléments substituts [1].

Diverses solutions biélémentaires de platine et d'or sont alors confectionnées avec un rapport  $C_{Pt}/C_{Au}$  de plus en plus grand puis analysées (tableau : 5.11). Une solution de platine seul à 10 g/L est également analysée.

| $C_{Pt}$ [g/L] | $C_{Au}$ [g/L] | $R=C_{Pt}/C_{Au}$ |
|----------------|----------------|-------------------|
| 9,5            | 0,5            | 19                |
| 9,95           | 0,05           | 199               |
| 9,975          | 0,025          | 399               |

Tableau 5.11 – Concentration des éléments platine et or et rapport des concentrations des solutions confectionnées.

Le pic  $L_\alpha$  de l'élément Au est convolué avec les pics  $L_\alpha$  et  $L_\eta$  du platine et reste visible pour un rapport  $C_{Pt}/C_{Au}$  égal à 19 et 199 (figure : 5.22). Ce pic n'est en revanche pas significatif pour un rapport de 399. La limite de détection de l'or en présence de platine en forte concentration est donc mauvaise et supérieure à 0,025 g/L. Par conséquent, même si la différence énergétique entre les raies  $L_\alpha$  est légèrement supérieure pour les éléments plutonium et amérium (tableau : 5.10), il est a priori inenvisageable de détecter dans ces conditions une faible teneur d'américium en présence de plutonium en forte concentration avec un rapport  $C_{Pu}/C_{Am}$  supérieur à 400.

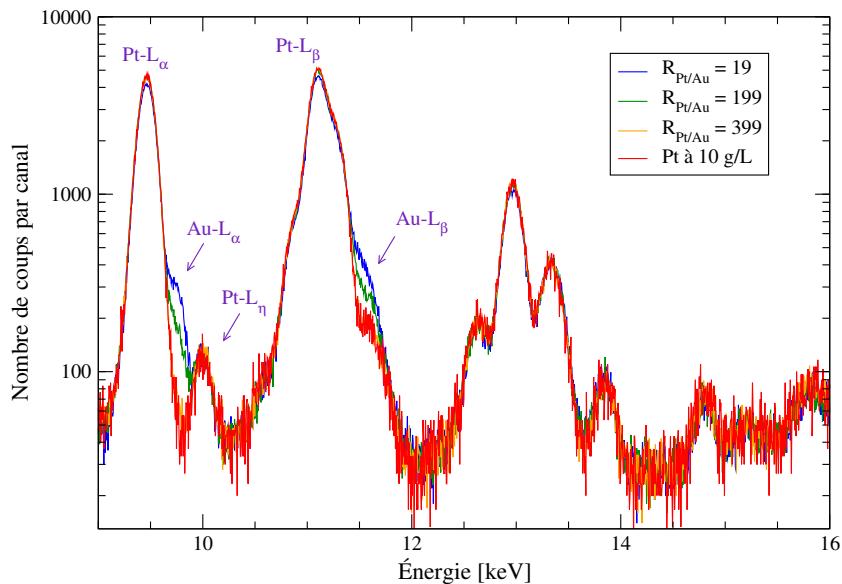


FIGURE 5.22 – Spectres XRF de 1000 secondes de solutions biélémentaires de platine et d'or en fonction du rapport des concentrations  $R=C_{Pt}/C_{Au}$ .

## IV Influence de la matrice d'acide nitrique

Le dernier objectif est de déterminer si la quantification est spécifique à la matrice liquide, en d'autres termes si le spectre de fluorescence X est profondément modifié lorsque la matrice liquide varie. L'intensité des pics d'intérêt (L, Compton et Rayleigh) est étudiée avec deux solutions monoélémentaires en thallium à 5 g/L : l'une avec une matrice  $HNO_3$  à 2%, l'autre avec une matrice  $HNO_3$  à 37%. Ces solutions sont analysées à trois reprises durant 300 secondes (figure : 5.23). Entre chaque analyse, l'échantillon est enlevé puis remis dans le support échantillon.

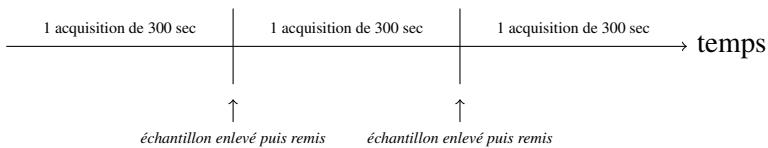


FIGURE 5.23 – Protocole pour mesurer les incertitudes des mesures sans repositionnement des instruments.

En passant d'une matrice d'acide nitrique de 2% à 37%, l'intensité moyenne du pic  $Tl-L_\alpha$  diminue de près de 11,5% et l'intensité du pic Compton augmente de 3,8 % (figure : 5.24 et tableau : 5.12). Après correction des effets de matrice par le pic Compton, le rapport  $I_{Tl}/I_{Compton}$  avec une matrice  $HNO_3$  à 37% est inférieur de 15% à celui mesuré dans une matrice  $HNO_3$  à 2%. La quantification sera donc spécifique à la matrice nitrique avec cette configuration 3.

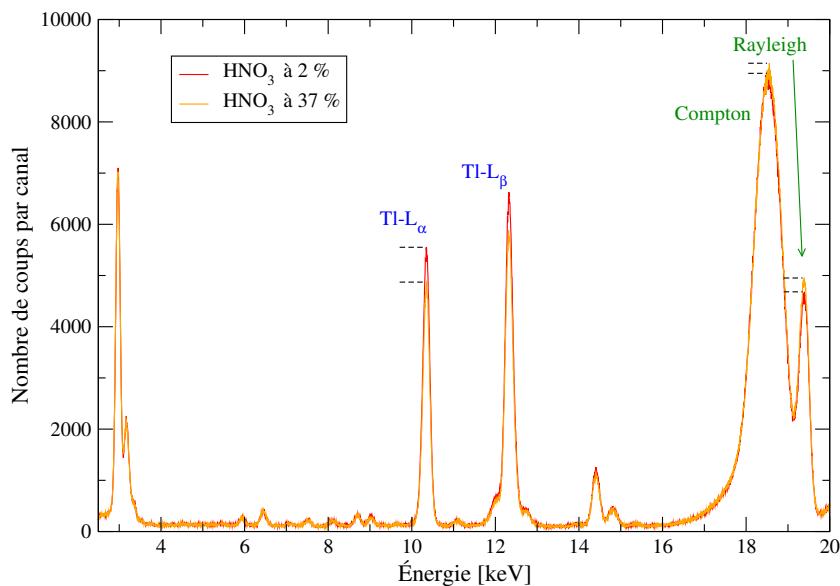


FIGURE 5.24 – Spectres XRF de solutions de thallium à 5 g/L en fonction de la concentration en acide nitrique.

| Tl à 5 g/L             | Moyenne du pic Tl-L <sub>α</sub><br>[nombre de coups] | Moyenne du pic<br>Compton<br>[nombre de coups] | $\left( \frac{I_{Tl-L\alpha}}{I_{Compton}} \right)$ moyenne | Incertitude [%] |
|------------------------|---|--|---|-----------------|
| HNO <sub>3</sub> à 2%  | 77055   | 360144   | 0,213   | 5,3             |
| HNO <sub>3</sub> à 37% | 68160   | 374011   | 0,182   | 1,5             |

Tableau 5.12 – Intensité moyenne des pics Tl-L<sub>α</sub> et Compton, rapport des intensités I<sub>Tl</sub>/I<sub>Compton</sub> et incertitude de ce rapport en fonction de la concentration en acide nitrique.

Pour quantifier des éléments dans différentes matrices d’acide nitrique, deux orientations sont alors possibles : réduire le diamètre de l’échantillon ou établir plusieurs droites d’étalonnage.

## V Conclusion

*Au vu des expérimentations du chapitre 4 et du développement expérimental approfondi, la configuration 3 répond aux principaux critères de cette étude. Cette configuration peut d’abord, après correction des effets de matrice par le pic Compton, quantifier des éléments lourds entre 20 mg/L et 20 g/L. Après un traitement des spectres avec le logiciel de déconvolution COLEGRAM, des solutions composées de thallium et de bismuth en fortes concentrations relatives peuvent être quantifiées jusqu’à un rapport C<sub>Bi</sub>/C<sub>Tl</sub> de 600 avec un écart à la justesse inférieur à 10%. Au-delà de ce rapport, seul l’élément majeur est quantifié avec un écart à la justesse inférieur à 10%. Des solutions d’uranium et de plutonium pourraient alors être quantifiées jusqu’à un rapport C<sub>Pu</sub>/C<sub>U</sub> de 600 avec un écart à la justesse inférieur à 10%. En revanche, comme il est difficile de distinguer le pic L<sub>α</sub> de l’or en présence de platine avec un rapport C<sub>Pt</sub>/C<sub>Au</sub> supérieur à 400, il est inenvisageable par fluorescence X-L de détecter une faible teneur d’américium en présence de plutonium en forte concentration au-delà de C<sub>Pu</sub>/C<sub>Am</sub> >> 400. De plus, comme la reproductibilité des mesures d’intensité du Compton est médiocre et égale à 6,24%, il n’est pas utile de corriger les effets interéléments par la méthode mathématique développée au cours du chapitre 3.*

# Application à l'analyse de solutions radioactives d'uranium et de plutonium

Grâce à la modélisation numérique et au développement expérimental probants, la configuration 3 du spectromètre fait l'objet d'un développement sur les éléments uranium puis plutonium sur un nombre réduit d'expériences (11 échantillons au total) avec des dispositions spécifiques de sûreté/sécurité. Après une description des modalités des analyses, nous nous assurons de la présence des pics X-L majoritairement issus du niveau L<sub>3</sub> des radioéléments et des pics de diffusion Compton et Rayleigh. Les effets liés à la désintégration de ces radioéléments sont ensuite décrits, minimisés et au besoin corrigés afin d'obtenir un spectre de fluorescence X. Les droites d'étalonnage des éléments uranium et plutonium sont établies, à l'image des éléments thallium et bismuth, après correction par le pic Compton. Enfin, deux solutions bi-élémentaires composées en minorité d'uranium enrichi en isotope 235 et en forte concentration de plutonium sont analysées pour déterminer si des solutions avec un rapport  $C_{Pu}/C_U \gg 100$  pourraient être quantifiées. À l'issue de ce chapitre, la configuration la plus adaptée est définie pour quantifier des transuraniens dans un procédé ainsi que pour détecter des impuretés de type fer et cuivre.

## Sommaire

---

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| I   | Modalité de préparation et d'analyse des solutions d'uranium et/ou de plutonium . . . . .                | 193 |
| II  | Solution d'uranium appauvri . . . . .  | 198 |
|     | II.1    Préparation des échantillons d'uranium appauvri . . . . .  | 198 |
|     | II.2    Analyse des échantillons d'uranium appauvri . . . . .  | 198 |
|     | II.3    Droite d'étalonnage de l'uranium appauvri . . . . .  | 200 |
|     | II.3.1    Évolution des spectres X en fonction de la concentration en uranium appauvri . . . . .         | 201 |
|     | II.3.2    Présence d'effets de matrice . . . . .   | 201 |
|     | II.3.3    Correction des effets de matrice par le pic Compton . . . . .                                  | 202 |
| III | Solution de plutonium . . . . .  | 203 |
|     | III.1    Préparation des échantillons de plutonium . . . . .   | 203 |
|     | III.2    Analyse des solutions plutonium . . . . .   | 204 |
|     | III.3    Minimisation de l'intensité des pics de conversion interne . . . . .                            | 207 |
|     | III.3.1    Influence du diamètre de l'ouverture circulaire de la cible secondaire en ruthénium . . . . . | 208 |
|     | III.3.2    Optimisation de l'intensité du générateur X . . . . .   | 209 |
|     | III.4    Soustraction du spectre passif . . . . .  | 210 |
|     | III.5    Quantification du plutonium . . . . .   | 212 |
|     | III.5.1    Présence d'effet de matrice . . . . .   | 212 |

|         |   |            |
|---------|---|------------|
| III.5.2 | Correction des effets de matrice . . . . .  | 213        |
| IV      | Solutions biélémentaires d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ et de plutonium . . . . .                    | <b>215</b> |
| IV.1    | Préparation des échantillons biélémentaires d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ et de plutonium . . . . . | 216        |
| IV.2    | Analyse des échantillons biélémentaires d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ et de plutonium . . . . .     | 216        |
| IV.2.1  | Influence de l'isotopie de l'uranium . . . . .  | 216        |
| IV.2.2  | Intensité du pic U-L $_{\alpha_{1,2}}$ . . . . .  | 217        |
| IV.3    | Minimisation des effets dus à la désintégration du plutonium . . . . .                                | 218        |
| IV.3.1  | Optimisation du temps d'acquisition . . . . .   | 218        |
| IV.3.2  | Suppression du filtre en cuivre en sortie du générateur X . . . . .                                   | 218        |
| V       | Détection des impuretés d'éléments métalliques . . . . .  | 222        |
| VI      | Configuration optimale pour l'analyse en ligne des transuraniens en boîte à gants . . . . .           | 223        |
| VII     | Conclusion . . . . .  | <b>224</b> |

## I Modalité de préparation et d'analyse des solutions d'uranium et/ou de plutonium

Connus pour leurs toxicités et instabilités nucléaires, les éléments uranium et plutonium émettent des particules ( $\alpha$ ,  $\beta$  ou neutron) et des rayonnements électromagnétiques X,  $\gamma$  (tableau : 6.1). Pour confiner la matière nucléaire et réduire l'exposition encourue par les opérateurs, des règles sont édictées pour manipuler ces radioéléments. En substance, ces règles imposent aux opérateurs des équipements de protection individuelle (EPI), à savoir : une tenue spécifique, des pré-gants, un masque intégral filtrant, une dosimétrie active, une dosimétrie passive et une ceinture de criticité. Elles imposent également la manipulation de ces radioéléments :

- dans une enceinte extractante et filtrante, qu'on appelle *sorbonne* (figure : 6.1), si la matière nucléaire est en faible quantité et peu ionisante,
- sinon dans une enceinte confinée, étanche et équipée de gants qu'on appelle *boîte à gants* (BàG) (figure : 6.2). L'entrée ou la sortie d'objets de la boîte à gants s'effectue avec une *manche plastique*, avec un mode opératoire permettant de garantir, dans les deux cas, le confinement de la matière nucléaire.

| Radioélément           | Période radioactive [années] | Particules et rayonnements émis |
|------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| $^{238}_{92}\text{U}$  | $4,47 \cdot 10^9$            | $\alpha, \gamma$                |
| $^{235}_{92}\text{U}$  | $7,04 \cdot 10^8$            | $\alpha, \gamma$                |
| $^{239}_{94}\text{Pu}$ | $2,4 \cdot 10^4$             | $\alpha, \gamma$                |

Tableau 6.1 – Caractéristiques des radioéléments manipulés [92, 93].



FIGURE 6.1 – Manipulation de matière nucléaire dans une sorbonne.

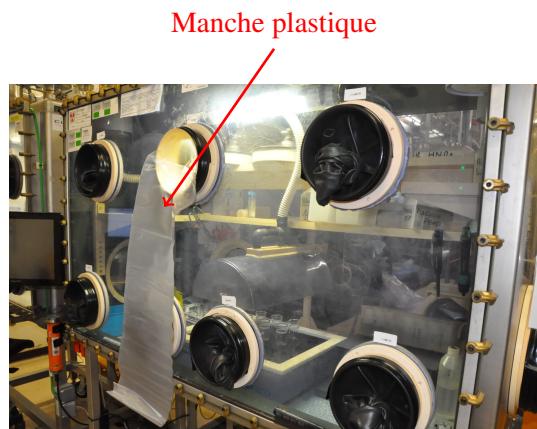


FIGURE 6.2 – Boîte à gants pour la manipulation de la matière nucléaire.

Décrivons les modalités de préparation de nos échantillons. La quantité de matière nucléaire est limitée à 0,1 g par échantillon (5 ml à 20 g/L) soit : 3,72 kBq pour de l'uranium  $^{238}_{92}\text{U}$ , 16 kBq pour de l'uranium  $^{235}_{92}\text{U}$  ou 230 MBq pour du plutonium 239. Les masses manipulées d'uranium étant faible et l'uranium peu ionisant, les échantillons d'uranium sont préparés sous sorbonne. Les échantillons de plutonium sont quant à eux préparés dans une boîte à gants.

En théorie, l'installation du spectromètre de fluorescence X-L dans une boîte à gants est nécessaire pour procéder à l'analyse d'échantillons d'uranium et plutonium. Or, l'achat d'une nouvelle boîte à gants, la constitution et l'approbation des dossiers de sûreté et sécurité demanderaient au minimum une année. L'installation du spectromètre dans une boîte à gants est donc inenvisageable quelques mois avant la fin de la thèse. Nous avons donc formulé une demande puis reçu l'autorisation pour procéder à l'analyse de quelques échantillons hors boîte à gants avec des mesures de protections supplémentaires. Celles-ci visent notamment à garantir le confinement des radioéléments, la sûreté des préparations et des analyses mais limitent la quantité de radioéléments dans les échantillons.

D'une part, l'échantillon doit être maintenu dans une enceinte étanche (mais choisie assez transparente aux rayons X). Hors boîte à gants, le conteneur de matière nucléaire est généralement enveloppé dans une double enveloppe plastique soudée. L'analyse par fluorescence X, qui est une méthode non intrusive et non destructive, n'endommage pas ce genre de polymère. Ce type d'enveloppe pourrait ainsi convenir et être utilisé pour les échantillons radioactifs (figure : 6.3) si on s'assure au préalable que les pics L de fluorescence et les pics de diffusion sont visibles pour une solution non radioactive. D'autre part, un dispositif de maintien et de récupération de la solution doit être conçu et mis en place en cas de rupture de confinement.

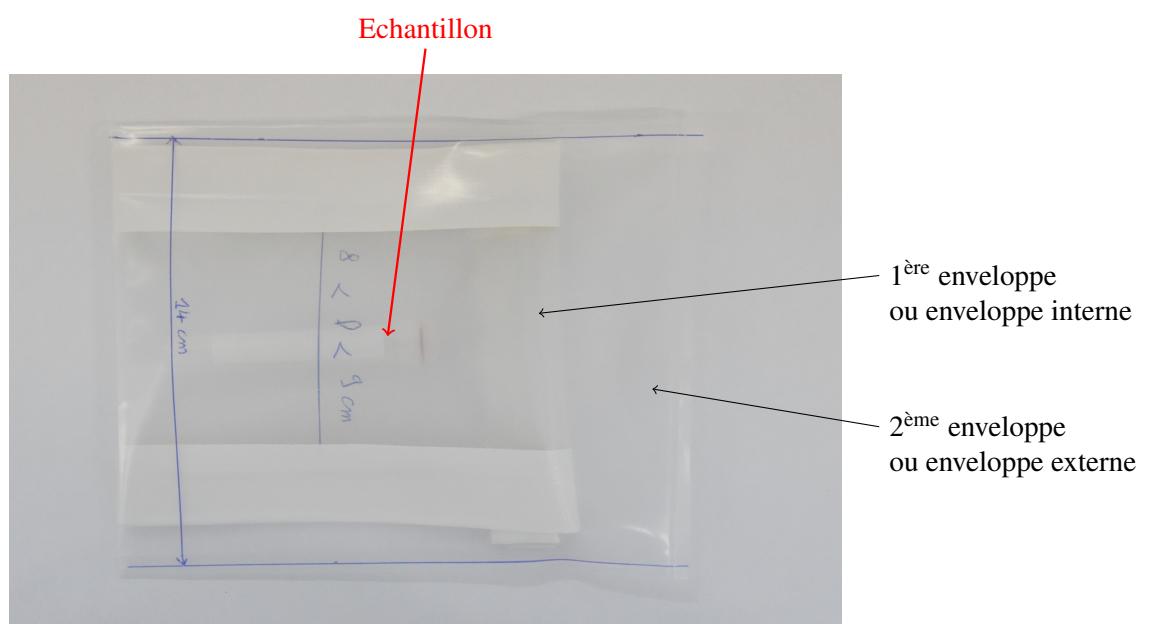


FIGURE 6.3 – Échantillon sous double enveloppe plastique.

Avant d'envisager la conception du support échantillon et le développement du spectromètre sur les éléments uranium et plutonium, nous avons étudié quelques échantillons de thallium sous double enveloppe plastique dans le but de sélectionner l'enveloppe plastique la plus adaptée, estimer la limite de détection et s'assurer que les éléments sont quantifiables sous double enveloppe plastique (Annexe : C page 241). Ces résultats montrent que :

- l'enveloppe plastique la plus adaptée est en EVA/EBA,
- l'intensité du pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  diminue de 28 % et que l'intensité du pic Compton augmente, avec une double enveloppe EVA/EBA par rapport à sans enveloppe plastique,
- l'analyse des éléments uranium et plutonium sous double enveloppe EVA/EBA peut être désormais envisagée à partir de 0,1 g/L.

C'est pourquoi un support spécifique pour les échantillons de transuraniens a été conçu et est maintenant présenté.

## Description du support échantillon spécifique pour les radioéléments

Un nouveau support échantillon en aluminium de haute pureté (99,7%) a été conçu pour analyser les échantillons uranium et plutonium avec un double objectif (figure : 6.4), en priorité pour :

- positionner précisément l'échantillon et la protection demi-cylindrique Pb-Al,
- ne pas endommager la double enveloppe plastique,
- retenir la solution liquide en cas de perte de confinement,

mais aussi pour :

- compenser la baisse d'intensité des pics L de fluorescence due à l'utilisation de la double enveloppe EVA/EBA.

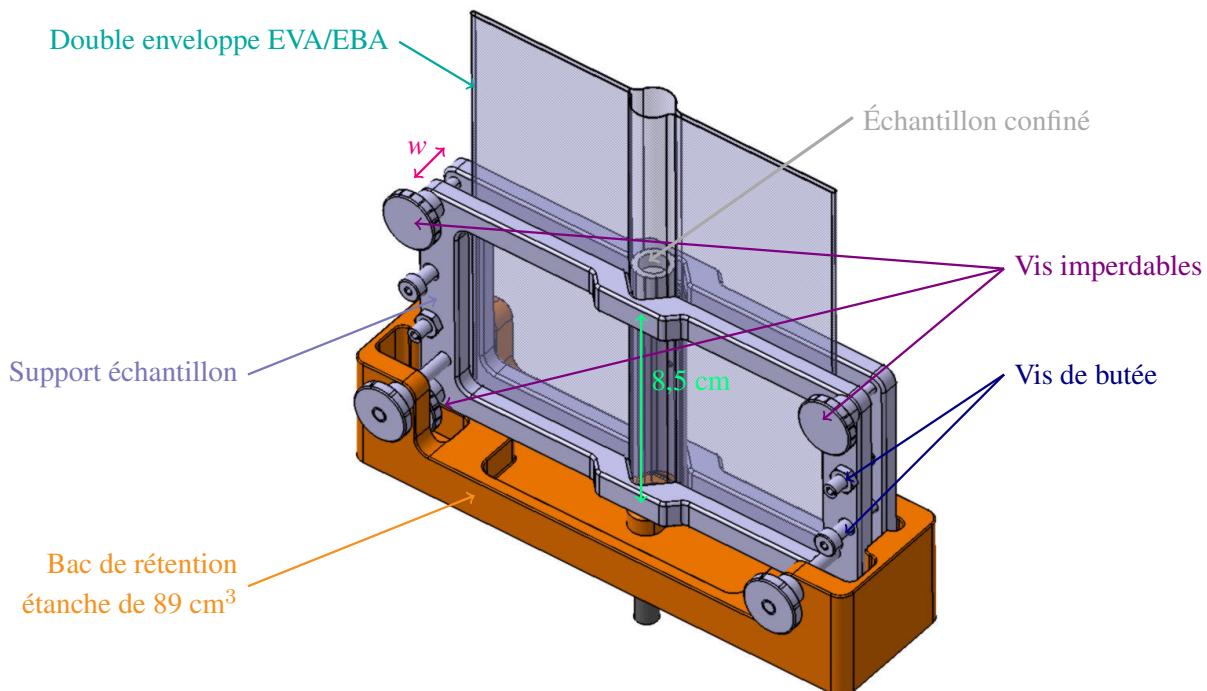


FIGURE 6.4 – Support échantillon spécifique destiné à l'analyse des échantillons uranium et plutonium.

Ce support est composé de deux pièces indépendantes : un support échantillon large (16 cm) pour maintenir l'échantillon et sa double enveloppe étendue, et un bac de rétention de grande capacité. Le support échantillon est composé de deux pièces amovibles en forme de *cadre*. La hauteur des cadres de 8,5 cm est suffisante pour maintenir à la fois l'échantillon (9 cm de haut), sa demi-protection cylindrique et y placer le détecteur et la cible secondaire à 2 mm de l'échantillon. L'écartement *w* des deux *cadres* est contrôlé au moyen de 4 vis rondes imperdables et de 4 vis de butée (maîtrisant l'écartement minimal et maximal). En prenant une largeur de l'enveloppe externe de 14 cm, le risque de percement de la double enveloppe par les différentes vis est réduit et l'excitation de la cible par les rayons X du générateur uniforme. De plus, les angles vifs du support et du bac sont cassés (arrondis) pour réduire le risque de coupure ou de déchirure.

En cas de rupture de confinement de la double enveloppe (rupture d'une soudure, perçage, déchirement) et d'une ouverture du flacon, un bac de rétention de 89 cm<sup>3</sup> est prévu pour réceptionner l'intégralité de la solution radioactive (volume limité à 5 cm<sup>3</sup>). La contamination radioactive du spectromètre serait alors limitée.

Pour compenser en partie la baisse d'intensité des pics L, la distance générateur X-échantillon est augmentée (figure : 4.43 de la page 156). Cette distance est augmentée de 8 mm simplement en déplaçant l'échantillon suivant l'axe x (figure : 6.5). Les distances sont maintenant de 48 mm entre le générateur X et l'échantillon et de 2 mm entre le détecteur SDD et l'échantillon<sup>a</sup> (tableau : 6.2).

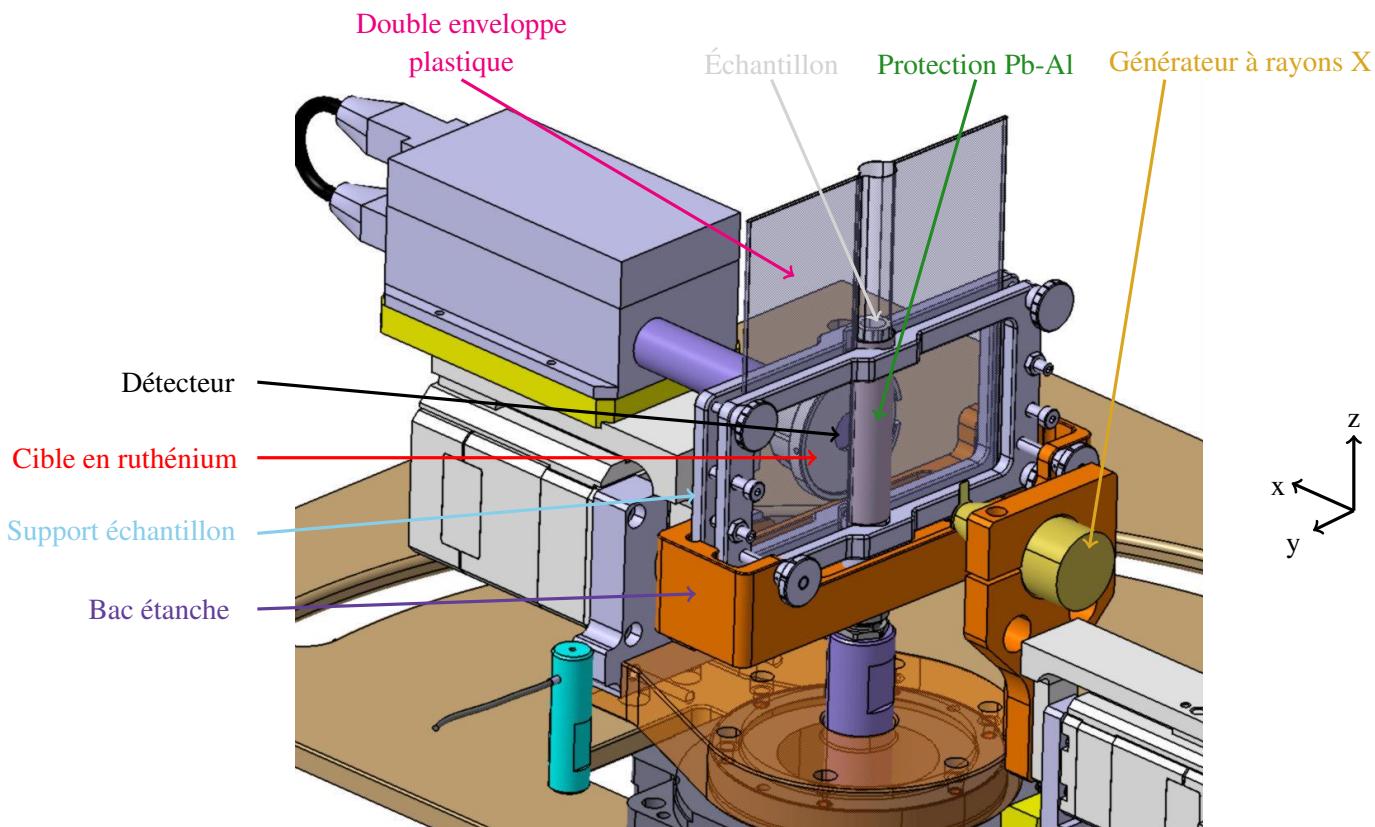


FIGURE 6.5 – Analyse sous double enveloppe plastique étanche

| Distance                  | Support classique | Support spécifique pour les radioéléments |
|---------------------------|-------------------|---|
| Détecteur SDD-échantillon | 2 mm              | 2 mm                                      |
| Générateur X-échantillon  | 40 mm             | 48 mm                                     |

Tableau 6.2 – Évolution des distances entre les composants et l'échantillon.



#### Encadré 6.5 : Mise en place d'un échantillon dans le support spécifique

Prévu pour être commode à installer, l'échantillon et la protection Pb-Al sont glissés par le haut entre les deux *cadres* du support échantillon puis les différentes vis sont serrées. Après l'analyse, les différentes vis sont légèrement dévissées puis l'échantillon et la protection sont retirés du support.

a. Les positions affichées par l'interface graphique *mesureXRF.exe* sont 10 mm pour le détecteur SDD et 40 mm pour le générateur X.

### Incertitude engendrée par la double enveloppe EVA/EBA et par le support échantillon

Déterminons enfin l'incertitude engendrée sur le résultat par une double enveloppe EVA/EBA et par ce nouveau support échantillon. Celle-ci est déterminée avec une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 2-5% sous double enveloppe EVA/EBA à partir de 3 séries de 5 acquisitions successives de 300 secondes (figure : 6.6). Entre chaque série, l'échantillon est enlevé du support puis remis. Exceptées les positions du générateur X et du détecteur respectivement à 48 mm et à 2 mm de la surface de l'échantillon, les autres paramètres sont identiques à la configuration 3 optimisée (tableau : 4.31 page 164).

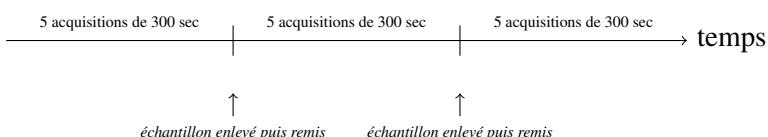


FIGURE 6.6 – Protocole pour déterminer l'incertitude engendrée par la double enveloppe EVA/EBA et par le support échantillon spécifique pour les transuraniens.

La répétabilité des mesures d'intensité des pics est bonne et est de 0,29 % pour le pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  et de 1,38 % pour le pic Compton (tableau : 6.3). À l'image des mesures réalisées avec la configuration 3 standard, la répétabilité du pic Compton est plus mauvaise que la répétabilité du pic L <sub>$\alpha$</sub>  du thallium. Celle-ci étant 4,7 fois plus mauvaise.

|  | Tl-L <sub><math>\alpha</math></sub> |         |         | Compton |         |         | Rayleigh |         |         |
|--|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|
|  | série 1                             | série 2 | série 3 | série 1 | série 2 | série 3 | série 1  | série 2 | série 3 |
| Moyenne de la série<br>[nombre de coups]                       | 101577                              | 100508  | 101276  | 276762  | 273245  | 282399  | 45173    | 45934   | 46012   |
| CV <sub>r<sub>i</sub></sub><br>répétabilité<br>de la série [%] | 0,33                                | 0,38    | 0,10    | 1,68    | 0,93    | 1,41    | 2,61     | 1,92    | 1,96    |
| Moyenne [nombre<br>de coups]                                   | 101120                              |         |         | 277468  |         |         | 45706    |         |         |
| CV <sub>r</sub> répétabilité [%]                               | 0,29                                |         |         | 1,38    |         |         | 2,18     |         |         |
| CV <sub>R</sub> reproductibilité [%]                           | 0,61                                |         |         | 2,07    |         |         | 2,20     |         |         |

Tableau 6.3 – Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics Tl-L <sub>$\alpha$</sub> , Compton et Rayleigh lors de l'analyse d'une solution de thallium à 1 g/L sous double enveloppe EVA/EBA dans le support spécifique.

En termes de reproductibilités des mesures, les résultats sont excellents et sont de 0,61% pour le pic Tl-L <sub>$\alpha$</sub>  et de 2,07% pour le pic Compton (tableau : 6.3). Donc, contre toute attente, la reproductibilité est, avec une double enveloppe EVA/EBA et avec ce support spécifique, au minimum trois fois meilleure que la reproductibilité de la configuration 3 standard du spectromètre (tableau : 5.2 page 176). La reproductibilité du pic Rayleigh est ici équivalente à sa répétabilité. Malgré la double enveloppe EVA/EBA, la position de l'échantillon thallium sous double enveloppe plastique EVA/EBA est à priori plus précise et reproductible avec ce nouveau support.

Comme l'incertitude est excellente, le spectromètre d'analyse est développé à l'aide de mesures quantitatives avec des échantillons d'uranium appauvri puis de plutonium.

## II Solution d'uranium appauvri : U<sub>app</sub>

Des solutions d'uranium appauvri, caractérisé par une teneur inférieure à 0,72% en uranium 235, sont maintenant analysées avec le spectromètre (tableau : 6.4). L'objectif de ces expériences est double : il s'agit en priorité de déterminer et corriger les effets produits par la désintégration d'un radioélément à longue période radioactive avant de s'intéresser à un radioélément à plus courte période radioactive (plutonium). Puis, il convient de déterminer la droite d'étalonnage de l'élément uranium en vue de la quantification de quelques échantillons d'uranium et de plutonium.

| Isotopie [%]     | $^{234}_{92}\text{U}$ | $^{235}_{92}\text{U}$ | $^{238}_{92}\text{U}$ |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Demi-vie [année] | $2,455 \times 10^5$   | $704 \times 10^6$     | $4,468 \times 10^9$   |
| Uranium appauvri |                       | < 0,72                | >99,27                |
| Uranium naturel  | 0,0056                | 0,7205                | 99,27                 |
| Uranium enrichi  |                       | > 0,72                | <99,27                |

Tableau 6.4 – Composition isotopique de l'uranium appauvri.

### II.1 Préparation des échantillons d'uranium appauvri

Pour préparer 4 solutions de 5 mL d'uranium appauvri à : 10 g/L, 5 g/L, 1 g/L et 0,2 g/L, une solution étalon commerciale d'uranium appauvri à 10 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 10 % est diluée à plusieurs reprises dans l'acide nitrique à 10% avec une pipette électronique étalonnée. Cette solution d'acide nitrique à 10% est fabriquée, à l'image des précédentes solutions nitriques, à partir d'acide nitrique à 69% ultra-pur et d'eau ultra-pure de type I (définition donnée dans le chapitre 4). Aucune impureté métallique présente dans ces solutions ne sera visible avec notre spectromètre puisque, d'après le certificat d'analyse de cette solution étalon, leurs concentrations sont inférieures à la limite de détection du spectromètre (tableau : 6.5). Ces échantillons sont ensuite placés dans une double enveloppe EVA/EBA de 14 cm de large.

| Solution étalon  | Concentration [g/L] | Incertitude relative [%] | Matrice              | 1 <sup>ère</sup> impureté |
|------------------|---------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------|
| Uranium appauvri | 10,00               | 1,07                     | 10% HNO <sub>3</sub> | Tl ~ 5 µg/L               |

Tableau 6.5 – Caractéristiques de la solution étalon d'uranium appauvri.

### II.2 Analyse des échantillons d'uranium appauvri

Chaque échantillon d'uranium est placé sur le nouveau support échantillon puis est analysé (figure : 6.7). Exceptées les positions du générateur X et du détecteur respectivement de 48 mm et 2 mm, les autres paramètres de cette configuration correspondent à la configuration 3 optimisée expérimentalement (tableau : 6.6).

|  | Caractéristiques |
|--|------------------|
| Générateur X-échantillon                     | 48 mm            |
| Détecteur SDD-échantillon                    | 2 mm             |
| Épaisseur du filtre Cu                       | 0,1 mm           |
| Diamètre de la cible secondaire Ru           | 50 mm            |
| Ouverture circulaire centrale de la cible Ru | 15 mm            |

Tableau 6.6 – Configuration du spectromètre utilisée pour l'analyse des échantillons d'uranium appauvri.

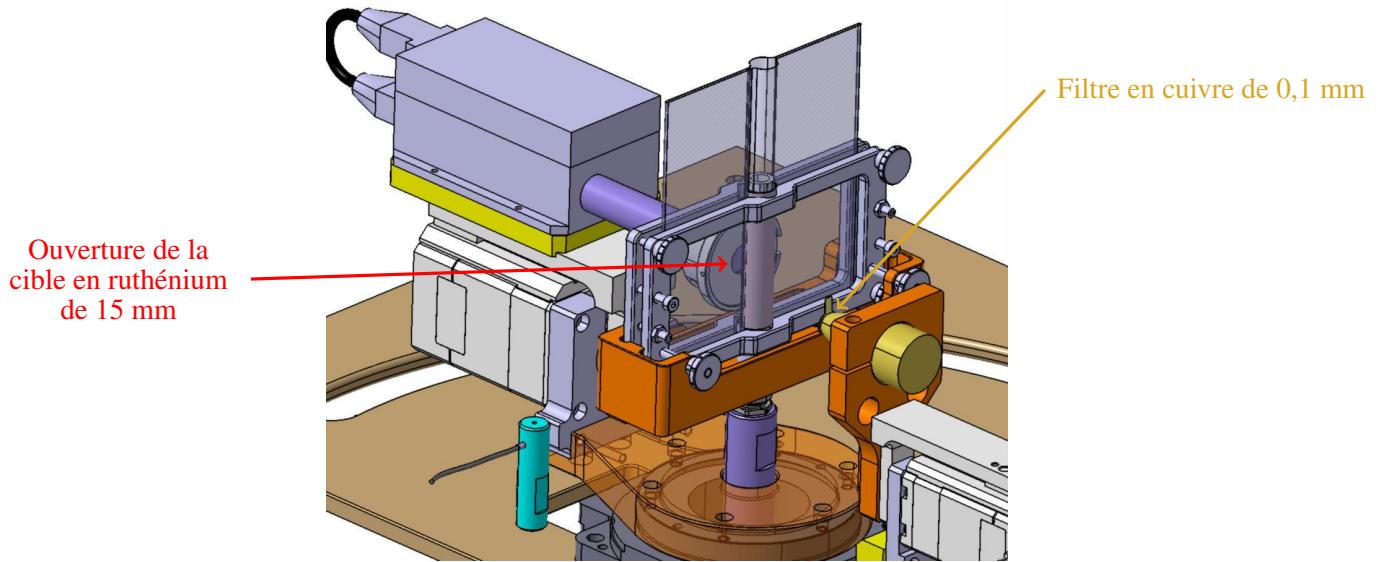


FIGURE 6.7 – Configuration du spectromètre utilisée pour l’analyse des échantillons d’uranium appauvri sous une double enveloppe EVA/EBA.

L’échantillon d’uranium appauvri à 10 g/L est analysé durant 300 secondes avec un générateur X réglé à 50 kV et 50  $\mu$ A, puis durant 300 secondes avec un générateur X éteint. On qualifie une acquisition d’*active* quand le générateur X fonctionne et de *passive* quand le générateur X est à l’arrêt.

Le spectre *actif* d’une solution d’uranium appauvri à 10 g/L (figure : 6.8) est différent des spectres thallium sous double enveloppe EVA/EBA (figure : C.2 page 242). Les pics L de fluorescence présents sont essentiellement des pics issus de l’ionisation du niveau L3 de l’uranium :  $L_I$ ,  $L_{\alpha_{1,2}}$ ,  $L_{\beta_6}$ ,  $L_{\beta_2}$ , mais également le pic  $L_{\beta_1}$  issu de la sous-couche L2 à cause de sa forte probabilité de relaxation ( $3,589 \cdot 10^{-1}$ ).

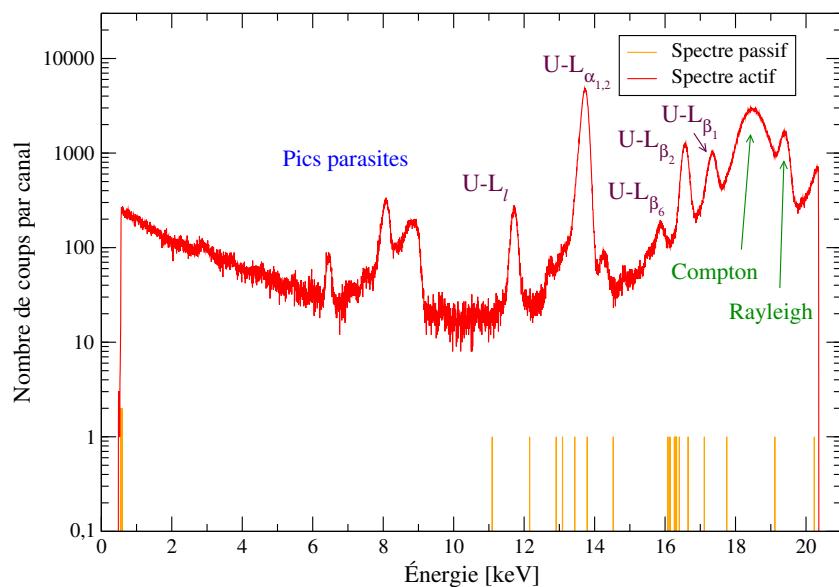


FIGURE 6.8 – Spectres actif et passif de 300 secondes d’une solution d’uranium appauvri à 10 g/L sous une double enveloppe EVA/EBA obtenus avec une cible secondaire en ruthénium caractérisée par une ouverture de diamètre 15 mm, avec un filtre en cuivre de 0,1 mm en sortie du générateur X.

Conformément à ce qui était prévu, la cible secondaire en ruthénium (rayonnement incident Ru-K $\alpha$  à 19,16 keV et Ru-K $\beta$  à 21,65 keV) excite principalement les électrons de la sous-couche L3 de l’uranium et dans

une moindre mesure ceux du niveau L2 (tableau : 6.7). Nous comprenons ainsi pourquoi le pic  $L_{\beta_1}$  (transition  $L_2M_4$ ) est moins intense que le pic  $L_{\alpha_{1,2}}$  (transitions  $L_3M_4$  et  $L_3M_5$ ) ou que le pic  $L_{\beta_2}$  (transition  $L_3N_5$ ). Le rayonnement incident influence donc l'intensité des pics de fluorescence.

|          | L <sub>1</sub> edge [keV] | L <sub>2</sub> edge [keV] | L <sub>3</sub> edge [keV] |
|----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Uranium  | 21,76                     | 20,95                     | 17,17                     |
| Thallium | 15,35                     | 14,70                     | 12,66                     |

Tableau 6.7 – Énergie de liaison des sous-couches électroniques L de l'uranium et du thallium [1].

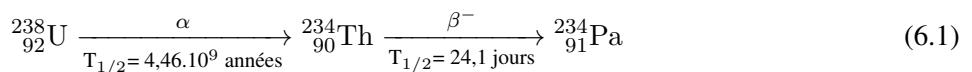
D'autre part, la différence énergétique entre les pics  $L_{\beta_2}$  et  $L_{\beta_1}$  est plus grande (tableau : 6.8). Enfin, les pics de diffusion Compton et Rayleigh ainsi que les pics parasites entre 5 et 10 keV sont toujours visibles.

| Élément | Différence énergétique<br>$E_{L_{\beta_1}} - E_{L_{\beta_2}}$ [eV] |
|---------|--|
| Tl      | -59,2  |
| U       | 788  |

Tableau 6.8 – Différence énergétique entre la raie  $L_{\beta_1}$  et la raie  $L_{\beta_2}$  des éléments thallium et uranium [1].

Étudions maintenant le spectre passif de cette solution d'uranium à 10 g/L pour déterminer les effets produits par la désintégration de l'uranium appauvri et les interférences avec les pics de fluorescence X (figure : 6.8).

Lorsque le générateur X est mis hors tension, cet échantillon d'uranium appauvri à 10 g/L émet spontanément peu de photons X. Le détecteur SDD de 7 mm<sup>2</sup> mesure 30 photons pendant une acquisition *passive* de 300 secondes (figure : 6.8). Ces photons sont dispersés majoritairement entre 10 et 20 keV. Étant donné le faible nombre de coups, une mesure passive a été procédée avec une durée d'acquisition supérieure mais acceptable d'un pour déterminer l'origine de ces photons X. En procédant à une acquisition d'une durée de 1000 secondes, 78 photons dispersés entre 10 et 20 keV sont mesurés. L'origine exacte de ces photons ne peut pas alors être établie. Nous ne pouvons donc pas déterminer si ces photons proviennent de conversion interne ou d'un bruit de fond dû à la décélération des particules  $\alpha$  ou  $\beta$  dans le champ coulombien du noyau (équation : 6.1).



Vu que le nombre de photons X dus à la désintégration est négligeable par rapport au nombre de photons de fluorescence X et à l'incertitude, il n'y a pas d'interférence ou de renforcement des pics de fluorescence X. Aucune optimisation du spectromètre ou méthode de correction spécifique n'est donc nécessaire pour quantifier de l'uranium appauvri entre 0 et 10 g/L. L'acquisition d'un spectre passif n'est alors pas adaptée pour un échantillon d'uranium appauvri entre 0 et 10 g/L.

L'analyse d'un échantillon d'uranium appauvri jusqu'à 10 g/L est alors semblable à celle d'un échantillon de thallium ou de bismuth. Nous pouvons alors procéder à la quantification de l'élément uranium.

### II.3 Droite d'étalonnage de l'uranium appauvri

Pour déterminer la droite d'étalonnage de l'uranium appauvri, les cinq solutions d'uranium appauvri sous une double enveloppe EVA/EBA sont analysées pendant 1000 secondes avec le générateur X allumé. La configuration du spectromètre utilisée ne change pas (figure : 6.7).

### II.3.1 Évolution des spectres X en fonction de la concentration en uranium appauvri

Lorsque la concentration en uranium appauvri augmente (figure : 6.9), on remarque que :

- l'intensité des pics L de l'uranium augmente,
- l'intensité du pic Compton et du pic Rayleigh diminue,
- l'intensité des pics parasites et des pics L du plomb dues à la protection Pb-Al reste constante.

À noter, nous observons la présence d'un pic à 14,17 keV évoluant très peu en intensité mais qui reste cependant inexplicable. Il pourrait s'agir de l'élément strontium.

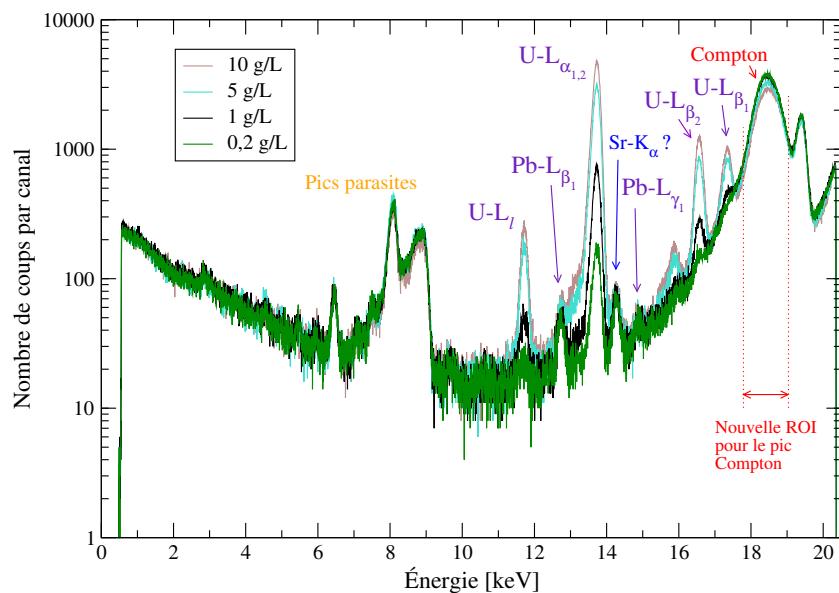


FIGURE 6.9 – Spectres XRF acquis durant 1000 secondes en fonction de la concentration en uranium appauvri.

### II.3.2 Présence d'effets de matrice

Le pic  $L_{\alpha_{1,2}}$  de l'uranium est ajusté avec un profil gaussien entre les canaux 2661 et 2804 avec le logiciel MCDWIN pour déterminer son intensité. L'intensité de pic n'est pas corrélée linéairement à la concentration en uranium appauvri (figure : 6.10). En raison de la forme concave de la courbe, des effets de matrice d'auto-atténuation sont présents. Ces effets de matrice d'auto-atténuation vont être corrigés, comme pour les éléments thallium et bismuth, par le pic Compton.

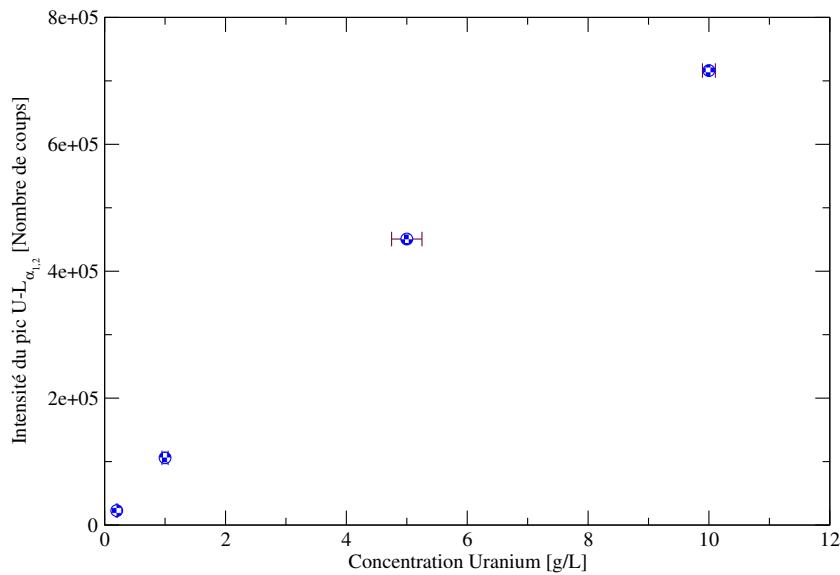


FIGURE 6.10 – Intensité du pic U-L<sub>α<sub>1,2</sub></sub> en fonction de la concentration en uranium appauvri.

### II.3.3 Correction des effets de matrice par le pic Compton

Pour corriger les effets de matrice, le pic Compton est dorénavant ajusté entre les canaux 3558 et 3807 avec MCDWIN pour ne pas interférer avec le pic U-L<sub>β<sub>1</sub></sub> (tableau : 6.9 et figure : 6.9).

|                           | U-L <sub>α<sub>1,2</sub></sub> | Compton   | Rayleigh  |
|---------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| Ancienne Région d'intérêt |                                | 3458-3006 | 3840-3970 |
| Nouvelle Région d'intérêt | 2661-2805                      | 3558-3807 | 3840-3970 |

Tableau 6.9 – Évolution des bornes des régions d'intérêt.

Après correction par le pic Compton, le rapport  $I_{U-L\alpha_{1,2}}/I_{Compton}$  est proportionnel à la concentration en uranium (figure : 6.11). Les effets de matrice d'auto-atténuation sont donc corrigés. L'équation de la droite d'étalonnage de l'élément uranium est pour une acquisition de 1000 secondes donnée ci-dessous.

$$\left( \frac{I_{U-L\alpha_{1,2}}}{I_{Compton}} \right)_{1000 \text{ sec}} = 0,007067 + 0,06267 C[g/L] \quad (6.2)$$

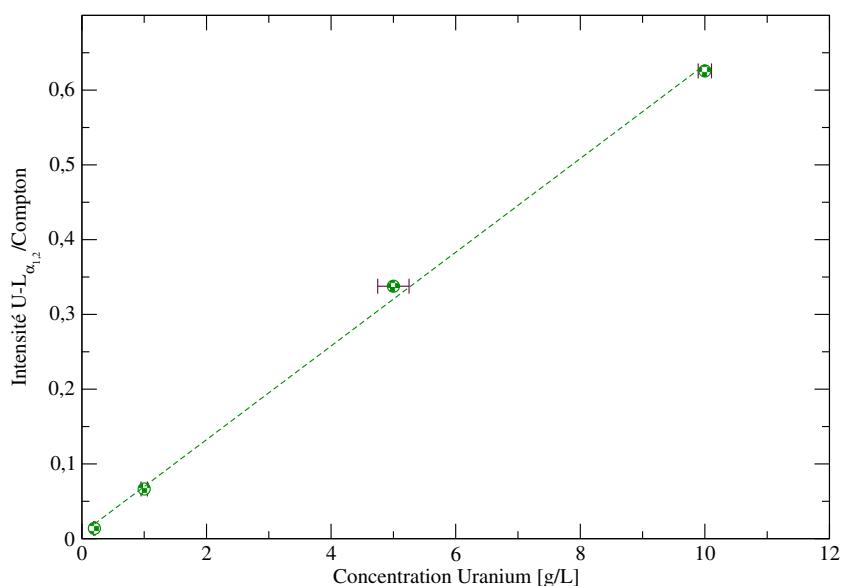


FIGURE 6.11 – Droite d'étalonnage obtenue avec MCDWIN pour l'uranium appauvri après correction des effets de matrice par le pic Compton.

Les résultats des analyses des échantillons d'uranium appauvri montrent que les effets produits par la désintégration d'un radioélément à longue période radioactive sont négligeables et qu'il n'est pas nécessaire d'optimiser ce spectromètre ou de corriger ces effets.

Qu'en est-il des effets produits par le radioélément plutonium qui est de plus courte période radioactive que l'uranium ? Sont-ils également négligeables ou sont-ils marqués ? Et quelles doivent être les mesures à prendre pour corriger ces effets et quantifier l'élément plutonium ? Pour y répondre, l'étude de solutions composées de plutonium est entreprise.

### III Solution de plutonium

Après une description des solutions plutonium préparées, les résultats des analyses sont présentés. Les effets produits par la désintégration du plutonium sont ensuite étudiés, minimisés et au besoin corrigés pour que le spectre X soit un spectre de fluorescence X. Enfin, nous déterminerons la droite d'étalonnage de l'élément plutonium.

#### III.1 Préparation des échantillons de plutonium

Les solutions plutonium sont préparées à partir d'un matériau de référence plutonium dans une boîte à gants. Ce matériau de référence plutonium est composé majoritairement de l'isotope  $^{239}_{94}\text{Pu}$ . D'autres radioéléments sont également présents à l'état de traces, il s'agit : d'uranium à  $31 \mu\text{g/g}$ <sup>b</sup>, de neptunium certifié à  $6 \mu\text{g/g}$ , et d'américium certifié à  $18 \mu\text{g/g}$  le 19 juillet 2007 (tableau : 6.10). Les teneurs en uranium et en américain ont été réactualisées lors des expériences (juin 2013) puisque les dates de certification sont anciennes, ce matériau composée en majorité  $^{239}_{94}\text{Pu}$  décroît en  $^{235}_{92}\text{U}$  ( $T_{1/2}=2,411 \cdot 10^4$  années), et l'isotope  $^{241}_{94}\text{Pu}$  a une période radioactive courte ( $T_{1/2}=14,29$  années) et décroît en américain  $^{241}_{95}\text{Am}$  (annexe B). Les teneurs totales en uranium et en américain ont été estimées respectivement à  $200 \mu\text{g/g}$  et à  $33 \mu\text{g/g}$  avec le logiciel d'évolution isotopique ACTISO du CEA (tableau : 6.11). Cet étalon contient également quelques impuretés non radioactives dont les impuretés métalliques les plus importantes sont l'aluminium à  $250 \mu\text{g/g}$  et le tantale à  $70 \mu\text{g/g}$ .

b. La teneur en  $^{238}_{92}\text{U}$  a été prise de manière forfaitaire à  $5 \mu\text{g/g}$ , qui est la limite de quantification de l'ICP-AES sur cet élément.

|   | Impuretés non radioactives |                  | Impuretés radioactives |                       |                       |                       |            |            |
|---|----------------------------|------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|------------|
|   | $^{13}\text{Al}$           | $^{73}\text{Ta}$ | $^{234}_{92}\text{U}$  | $^{235}_{92}\text{U}$ | $^{236}_{92}\text{U}$ | $^{238}_{92}\text{U}$ | Np         | Am         |
| Teneur des impuretés [ $\mu\text{g/g}$ ]      | 250                        | 70               | 5                      | 16                    | 5                     | 5                     | 6          | 18         |
| Incertitude sur la teneur [ $\mu\text{g/g}$ ] | 60                         | 40               |                        |                       |                       |                       |            |            |
| Date de certification par ICP-AES             |                            |                  | 14/09/2007             |                       |                       |                       | 14/09/2007 | 19/07/2007 |
| Energie de la raie $K_\alpha$ [keV] [1]       | 1,48                       |                  |                        |                       |                       |                       |            |            |
| Energie de la raie $L_\alpha$ [keV] [1]       |                            | 8,14             | 13,61                  |                       |                       |                       | 13,94      | 14,61      |

Tableau 6.10 – Impuretés présentes dans le matériau de référence plutonium.

|            | Teneur U [ $\mu\text{g/g}$ ] | Teneur Am [ $\mu\text{g/g}$ ] |
|------------|------------------------------|-------------------------------|
| 30/06/2013 | 200                          | 33                            |

Tableau 6.11 – Évaluation avec le logiciel ACTISO de la teneur en uranium et en américium dans le matériau de référence plutonium.

Pour mettre en solution ce matériau solide, celui-ci est chauffé dans l'acide nitrique à 155°C pendant 20 heures avec un picotrace® (système fermé de chauffage). La solution obtenue est ensuite diluée à plusieurs reprises avec de l'acide nitrique ultra-pur de la marque Merck pour préparer 5 solutions plutonium à différentes concentrations : 19,98 g/L, 9,99 g/L, 4,995 g/L, 0,999 g/L et 0,0999 g/L, dans une matrice  $\text{HNO}_3$  à 10%. À l'issue de cette préparation, ces solutions sont sorties de la boîte à gants sous double enveloppe EVA/EBA, puis analysées avec le spectromètre.

### III.2 Analyse des solutions plutonium

Commençons à analyser par fluorescence X-L la solution la plus concentrée en plutonium (19,98 g/L) sous une double enveloppe EVA/EBA. Cette solution contient également de l'uranium et de l'américium en très faibles teneurs (tableau : 6.12). Cette solution est analysée dans les mêmes conditions que les échantillons d'uranium appauvri.

|               | U [mg/L] | Am [mg/L] |
|---------------|----------|-----------|
| Concentration | 4,0      | 0,66      |

Tableau 6.12 – Concentrations des radioéléments uranium et américium dans une solution de plutonium à 19,98 g/L.

Acquis pendant 300 secondes, le spectre X de cette solution est composé des pics de diffusion Compton et Rayleigh et de pics parasites, qui ne proviennent ni de l'aluminium ni du tantalum de l'étalon (figure : 6.12). Les pics parasites sont en effet les mêmes que lors de l'analyse des échantillons d'uranium. Les pics de fluorescence du plutonium sont peu nombreux, il y a les pics :  $\text{Pu-L}_l$ ,  $\text{Pu-L}_{\alpha 1,2}$ ,  $\text{Pu-L}_{\beta_6}$  et  $\text{Pu-L}_{\beta 2,15}$ . Ces quatre pics sont issus de la sous-couche L3. Les autres pics de fluorescence du plutonium sont indiscernables ou très faibles (par exemple  $\text{Pu-L}_{\beta_1}$  à 18,29 keV<sup>c</sup>). Donc, comme nous l'avions escompté, le rayonnement incident de la cible ( $\text{Ru-K}_\alpha$  à 19,28 keV et  $\text{Ru-K}_\beta$  à 21,65 keV) ionise majoritairement les électrons de la sous-couche L<sub>3</sub> du plutonium (tableau : 6.13).

c. Le pic  $\text{Pu-L}_{\beta_1}$  est probablement présent puisque le profil du pic Compton est anormalement pointu.

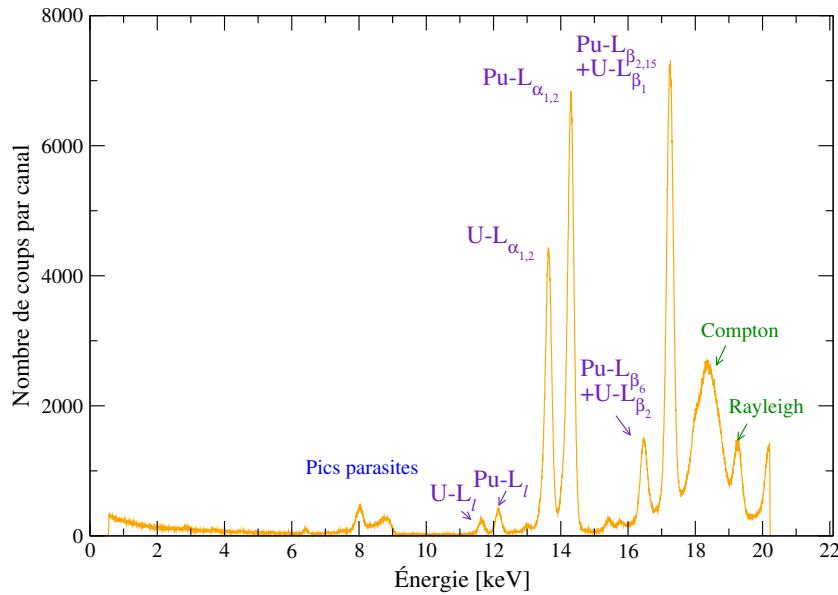


FIGURE 6.12 – Spectre actif de 300 secondes d'une solution de plutonium à 19,98 g/L avec un filtre en cuivre d'épaisseur 0,1 mm et une ouverture circulaire de diamètre 15 mm au centre de la cible en ruthénium.

| Sous-couche              | L <sub>1</sub> | L <sub>2</sub> | L <sub>3</sub> |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Énergie de liaison [keV] | 23,11          | 22,26          | 18,06          |

Tableau 6.13 – Énergie de liaison des électrons des sous-couches L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> du plutonium [1].

Étonnamment, le pic Pu-L<sub>β<sub>2,15</sub></sub> a une intensité comparable à l'intensité du pic Pu-L<sub>α<sub>1,2</sub></sub>. Or, il ne le devrait pas puisque la probabilité de relaxation est plus faible (tableau : 6.14). Ce pic Pu-L<sub>β<sub>2,15</sub></sub> est donc convolué avec un pic d'un autre élément. Cet élément est l'uranium, car on distingue sur le spectre les pics : U-L<sub>l</sub> à 11,61 keV, U-L<sub>α<sub>1,2</sub></sub> à 13,61 keV et U-L<sub>β<sub>2</sub></sub> à 16,43 keV. Ces pics d'uranium sont intenses ( $I_{U-L_{\alpha_{1,2}}} / I_{Pu-L_{\alpha_{1,2}}} \sim 60\%$ ) d'autant plus que la teneur en uranium est inférieure à la limite de détection du spectromètre (tableau : 6.12). **Ces pics d'uranium ne sont donc pas des pics de fluorescence liés à l'excitation et à la relaxation des électrons de l'uranium par les photons du générateur.**

| Transition                   | L <sub>3</sub> M <sub>1</sub> | L <sub>3</sub> M <sub>4</sub> | L <sub>3</sub> M <sub>5</sub> | L <sub>3</sub> N <sub>1</sub> | L <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | L <sub>3</sub> N <sub>5</sub> |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Raie                         | L <sub>l</sub>                | L <sub>α<sub>2</sub></sub>    | L <sub>α<sub>1</sub></sub>    | L <sub>β<sub>6</sub></sub>    | L <sub>β<sub>15</sub></sub>   | L <sub>β<sub>2</sub></sub>    |
| Énergie [keV]                | 12,12                         | 14,08                         | 14,27                         | 16,49                         | 17,20                         | 17,25                         |
| Probabilité de la relaxation | $2,2 \cdot 10^{-2}$           | $3,6 \cdot 10^{-2}$           | $3,1 \cdot 10^{-1}$           | $5,8 \cdot 10^{-3}$           | $7,3 \cdot 10^{-3}$           | $6,7 \cdot 10^{-2}$           |

Tableau 6.14 – Relaxation atomique des transitions de l'élément plutonium.

Pour comprendre leur origine, nous procédons à une deuxième acquisition de 300 secondes avec un générateur X éteint (spectre passif). Le spectre mesuré est alors uniquement le résultat de la désintégration des radioéléments.

À la différence d'un spectre passif d'une solution d'uranium appauvri, le spectre passif d'une solution de plutonium à 19,98 g/L est composé de pics X d'uranium très intenses et de pics  $\gamma$  (figure : 6.13). Lorsqu'un isotope de Pu se désintègre par émission  $\alpha$  en uranium, celui-ci se trouve rarement dans son état fondamental. En général, le noyau passe par un état intermédiaire excité et se désexcite de deux façons :

1. soit sous forme d'émissions  $\gamma$ ,
2. soit par conversion interne, c'est-à-dire en transférant directement l'excès d'énergie à une orbitale atomique profonde. Si ce transfert d'énergie est supérieur à l'énergie de liaison de cette orbitale, un électron est éjecté du cortège électronique atomique. Puis, par un processus de relaxation, un électron d'une sous-couche supérieure vient combler cette lacune et un photon X est émis.

Les pics U-L passifs sont des pics de conversion interne. **Le spectre actif d'une solution de plutonium est donc composé principalement de pics de fluorescence X mais également de pics de conversion interne et de pics  $\gamma$ .** Malgré l'optimisation numérique et le développement expérimental, les pics de fluorescence ne dominent pas assez les pics de conversion interne pour escompter une quantification des éléments uranium et plutonium uniquement avec le spectre actif.

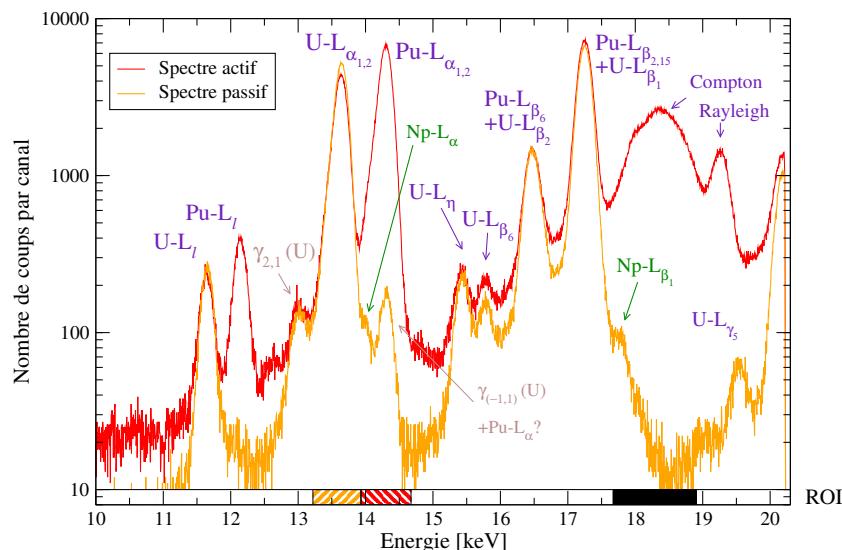


FIGURE 6.13 – Spectres actif et passif de 300 secondes d'une solution de plutonium à 19,98 g/L avec un filtre en cuivre de 0,1 mm et avec une ouverture circulaire de 15 mm dans la cible en ruthénium.

Un autre point important est constaté : le pic actif  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  est moins intense que son pic passif. Or, le pic actif devrait être au moins sinon plus intense que son pic passif puisqu'il inclut en plus les rayonnements de fluorescence. Il se pourrait alors que l'intensité de ces pics de conversion interne ne soit pas répétable sur une acquisition de seulement 300 secondes en raison du caractère temporel aléatoire des désintégrations. Pour le savoir, nous procédons à un test de répétabilité avec cette solution. Ce test est composé de 3 acquisitions successives de 300 secondes avec un générateur X éteint puis de 3 acquisitions successives de 300 secondes avec un générateur X réglé à 50 kV et 50  $\mu$ A. Entre chaque acquisition, nous précisons que la position de l'échantillon reste parfaitement constante sur le support spécifique.

En moyenne, l'intensité du pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  actif est 17 % plus faible que l'intensité du pic passif (tableau : 6.15). La répétabilité de la mesure d'intensité de ce pic est excellente et est respectivement de 0,54% pour le pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  passif et de 0,13% pour le pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  actif. Le caractère aléatoire des désintégrations n'est donc pas responsable de l'intensité plus élevée du pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  passif. Cependant, l'intensité du spectre passif étant élevée et le temps

mort du détecteur atteignant 3%, il se pourrait que l'excitation de l'échantillon par le générateur X produise un flux de photons sur le détecteur, supérieur au taux maximum de comptage du détecteur<sup>d</sup>. La conséquence serait alors une mauvaise comptabilisation des photons, d'où une baisse d'intensité du pic U-L <sub>$\alpha_{1,2}$</sub>  actif. Comme l'intensité des pics de conversion interne du plutonium est importante et en partie responsable de la saturation du détecteur, il faut que :

- le spectre actif soit le plus possible constitué de pics L de fluorescence X,
- l'intensité du pic U-L <sub>$\alpha_{1,2}$</sub>  actif soit égale à l'intensité du pic U-L <sub>$\alpha_{1,2}$</sub>  passif.

|                | Pic U-L <sub><math>\alpha_{1,2}</math></sub> |                     | Spectre total     |                |
|----------------|--|---------------------|-------------------|----------------|
|                | Intensité moyenne                            | CV répétabilité [%] | Intensité moyenne | Temps mort [%] |
| Passive        | 236839                                       | 0,54                | 835135            | 3,05           |
| Active         | 196596                                       | 0,13                | 2070948           | 12,70          |
| Différence [%] | -17  |                     |                   |                |

Tableau 6.15 – Répétabilité des mesures d'intensité du pic U-L <sub>$\alpha_{1,2}$</sub>  passif et actif d'une solution de plutonium à 19,98 g/L avec un filtre en cuivre de 0,1 mm et une ouverture circulaire de 15 mm dans la cible en ruthénium - acquisition de 300 secondes.

En effet, comme la concentration des éléments uranium et plutonium est impossible à déterminer uniquement avec le spectre actif puisque :

- l'intensité des pics de conversion interne et des pics  $\gamma$  dépend de l'isotopie du plutonium,
- l'intensité du pic Pu-L <sub>$\alpha_{1,2}$</sub>  est renforcée par un pic gamma.

Il est nécessaire de minimiser l'intensité des pics de conversion interne et l'intensité des pics gamma.

Sur ce spectre, d'autres pics, *a priori* de conversion interne, sont aussi présentes. Il s'agirait de pics très peu intenses, Np-L <sub>$\alpha$</sub>  à 13,94 keV et Np-L <sub>$\beta_1$</sub>  à 17,74 keV dus à la désintégration des atomes d'américium (annexe B page : 238). Si ce résultat très intéressant est confirmé avec de faibles ajouts dosés d'américium dans une solution de plutonium, l'américium pourrait être détecté en très faible teneur à partir d'un rapport C<sub>Pu</sub>/C<sub>Am</sub> d'environ 30000 grâce à cette configuration et au spectre passif (tableau : 6.12).

**Proposition 7 :** Procéder à de faibles ajouts dosés successifs d'américium (5  $\mu$ g) dans une solution de plutonium pour démontrer qu'il s'agit des pics de conversion interne Np-L <sub>$\alpha$</sub>  à 13,94 keV et Np-L <sub>$\beta_1$</sub>  à 17,74 keV et que l'analyse d'américium est possible par cette technique.

### III.3 Minimisation de l'intensité des pics de conversion interne

Pour minimiser l'intensité des pics de conversion interne par rapport à l'intensité des pics de fluorescence X, il nous faut réduire le flux passif mesuré par le détecteur tout en augmentant l'intensité du rayonnement incident sur l'échantillon. Les paramètres optimisés du spectromètre sont : le diamètre de l'ouverture de la cible en ruthénium et l'intensité du générateur X.

Ces optimisations se poursuivent dorénavant avec une solution de plutonium à 4,995 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 10%.

d. Le taux maximum de comptage du détecteur est le nombre maximal de photons détectables par seconde.

### III.3.1 Influence du diamètre de l'ouverture circulaire de la cible secondaire en ruthénium

Deux nouvelles cibles secondaires en ruthénium ont permis d'étudier l'influence du diamètre de l'ouverture circulaire de la cible secondaire sur l'intensité des pics  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  et  $Pu-L_{\alpha_{1,2}}$ . Ces deux cibles, également de diamètre 50 mm et d'épaisseur 2 mm, sont caractérisées par une ouverture circulaire plus réduite : 5 mm et 2 mm.

À la différence de la cible avec une ouverture de 15 mm de diamètre qui était alignée à la surface du détecteur (figure : 6.14), les nouvelles cibles sont positionnées devant le détecteur et à 2 mm de la surface de l'échantillon (figure : 6.15). La surface du détecteur est par conséquent à 4 mm de la surface de l'échantillon avec ces deux nouvelles cibles.

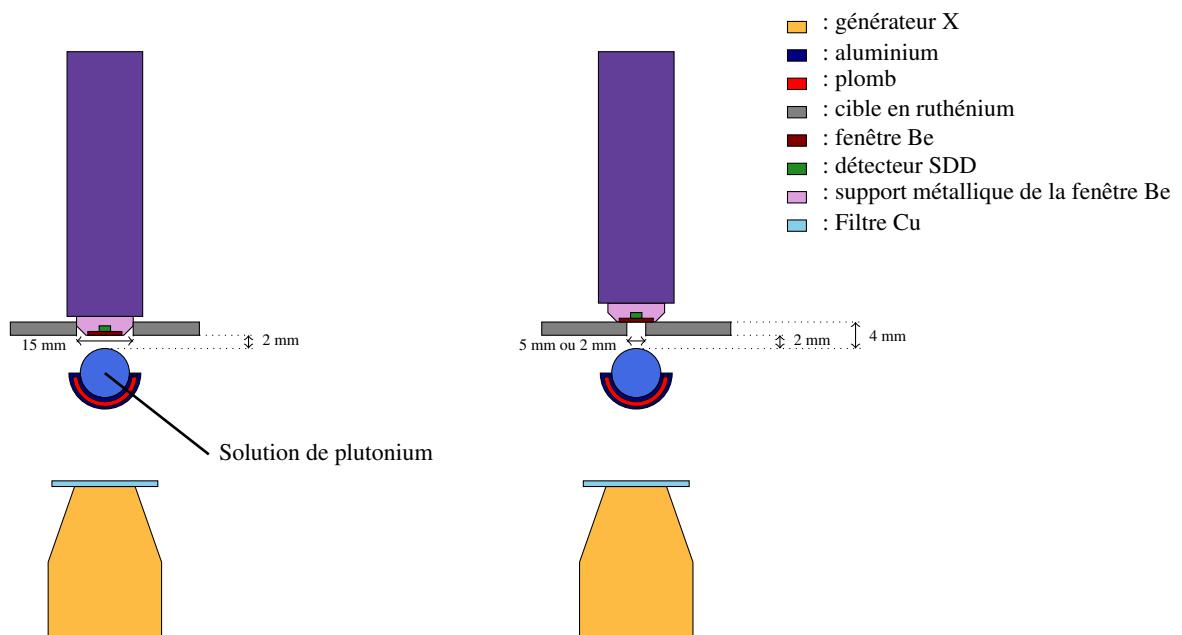


FIGURE 6.14 – Cible de ruthénium avec une ouverture de diamètre 15 mm.

FIGURE 6.15 – Cible de ruthénium avec une ouverture de diamètre 5 mm ou 2 mm.

| Diamètre ouverture cible Ru | 15 mm | 5 mm | 2 mm |
|-----------------------------|-------|------|------|
| Temps mort [%]              | 10,1  | 2,8  | 0,7  |

Tableau 6.16 – Temps mort du détecteur sur un spectre actif pour une solution de plutonium à 4,995 g/L, en fonction du diamètre de l'ouverture de la cible Ru.

L'intensité des pics  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  et  $Pu-L_{\alpha_{1,2}}$  diminue de façon semblable lorsque le diamètre de l'ouverture de la cible passe de 15 mm à 2 mm (figure : 6.16). Le temps mort diminue quant à lui de 10,1% à 0,7 % (tableau : 6.16).

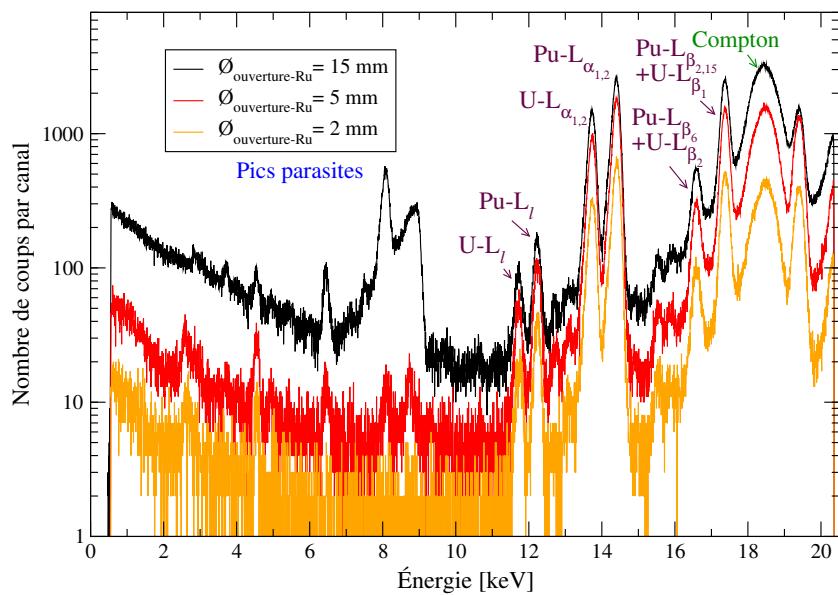


FIGURE 6.16 – Spectres actifs de 300 secondes d’une solution de plutonium à 4,995 g/L avec un générateur X réglé à 50 kV et 50  $\mu$ A et un filtre en cuivre de 0,1 mm en fonction du diamètre de l’ouverture de la cible Ru.

Les pics parasites sont moins intenses quand le diamètre de l’ouverture de la cible est de 5 mm et sont absents quand le diamètre de l’ouverture de la cible est de 2 mm. L’utilisation d’une cible avec une ouverture de 2 mm diminue donc le temps mort et les intensités des pics L et des pics parasites. La détection d’impuretés de type fer ou cuivre dans une solution acide devient même possible dans ces conditions.

### III.3.2 Optimisation de l’intensité du générateur X

Lorsque l’intensité du générateur X est portée au maximum à 200  $\mu$ A, l’intensité du pic de fluorescence  $\text{Pu-L}_{\alpha_{1,2}}$  augmente, alors que l’intensité du pic  $\text{U-L}_{\alpha_{1,2}}$  n’évolue pas (figure : 6.17). L’intensité du pic de conversion interne  $\text{U-L}_{\alpha_{1,2}}$  est donc moindre par rapport à l’intensité du pic de fluorescence  $\text{Pu-L}_{\alpha_{1,2}}$  avec cette nouvelle configuration.

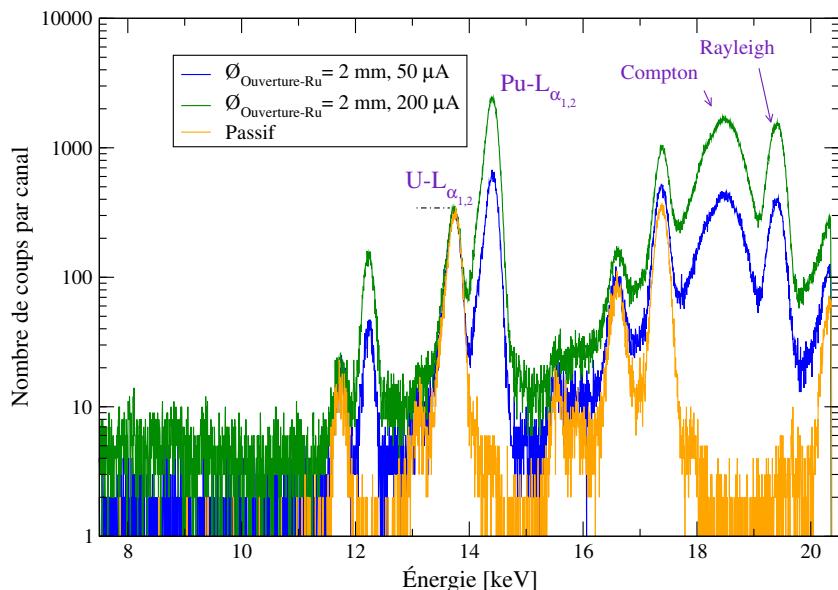


FIGURE 6.17 – Spectres actif et passif de 300 secondes d’une solution de plutonium à 4,995 g/L avec un filtre Cu de 0,1 mm et une ouverture de 2 mm de la cible Ru en fonction de l’intensité du générateur X réglé à 50 kV.

De plus, l'intensité du pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  actif est dorénavant du même ordre de grandeur que l'intensité du pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  passif (figure : 6.17).

Pour une solution de Pu à 19,98 g/L, l'intensité du pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  actif est dorénavant du même ordre de grandeur que l'intensité du pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  passif, et ce malgré une légère augmentation du temps mort à 3,3% du système d'acquisition (figure : 6.18). La répétabilité de la mesure du pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  passif, déterminée selon la méthode §III.2 à la page 206, est meilleure avec cette nouvelle configuration (tableau : 6.17). Elle est de 0,34%.

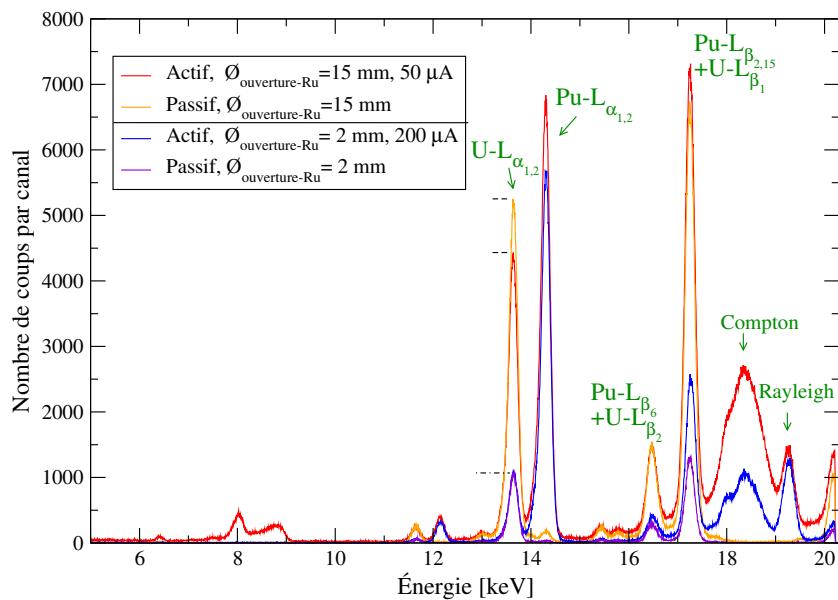


FIGURE 6.18 – Spectres actifs et passifs de 300 secondes d'une solution de plutonium à 19,98 g/L en fonction du diamètre de l'ouverture de la cible secondaire et de l'intensité du générateur X.

|  | 1 <sup>ère</sup> acquisition | 2 <sup>ème</sup> acquisition | 3 <sup>ème</sup> acquisition |
|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Intensité $U-L_{\alpha_{1,2}}$ passive | 47519                        | 47257                        | 47220                        |
| CV <sub>r</sub> répétabilité [%]       |                              | 0,34                         |                              |

Tableau 6.17 – Répétabilité de la mesure du pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  passif d'une solution de plutonium à 19,98 g/L avec un filtre en cuivre de 0,1 mm et une ouverture de 2 mm au centre de la cible en ruthénium - acquisition de 300 sec.

Comme le pic de conversion interne  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  passif est, pour ces deux concentrations non négligeable, répétable et du même ordre de grandeur que l'intensité du pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  actif, ces effets de conversion interne et les rayonnements gamma sont corrigés afin d'obtenir un spectre de fluorescence X.

### III.4 Soustraction du spectre passif

Pour corriger les effets dus à la désintégration des radioéléments (rayonnement  $\gamma$  et conversion interne), nous proposons, à l'image des spectres de pics K décrits dans la bibliographie (page 46), de soustraire le spectre passif du spectre actif. Le spectre soustrait est alors en principe composé uniquement des pics de fluorescence et des pics de diffusion Compton et Rayleigh. Examinons ce qu'il en est pour deux solutions de plutonium : 0,099 g/L (la moins concentrée) et 19,98 g/L (la plus concentrée).

Après la soustraction des effets dus à la désintégration, le spectre X d'une solution de plutonium à 0,099 g/L présente peu de pics (figure : 6.19) : le pic  $Pu-L_{\alpha_{1,2}}$  à 14,27 keV et les pics de diffusion Compton et Rayleigh. Les

pics de conversion interne sont donc soustraits du spectre. En choisissant une cible en ruthénium, c'est-à-dire une énergie des photons X Ru-K<sub>α</sub> à 19,28 keV juste au dessus de l'énergie de liaison des électrons de la sous-couche L3 du plutonium à 18,06 keV, la présence du plutonium est facilement déterminée.

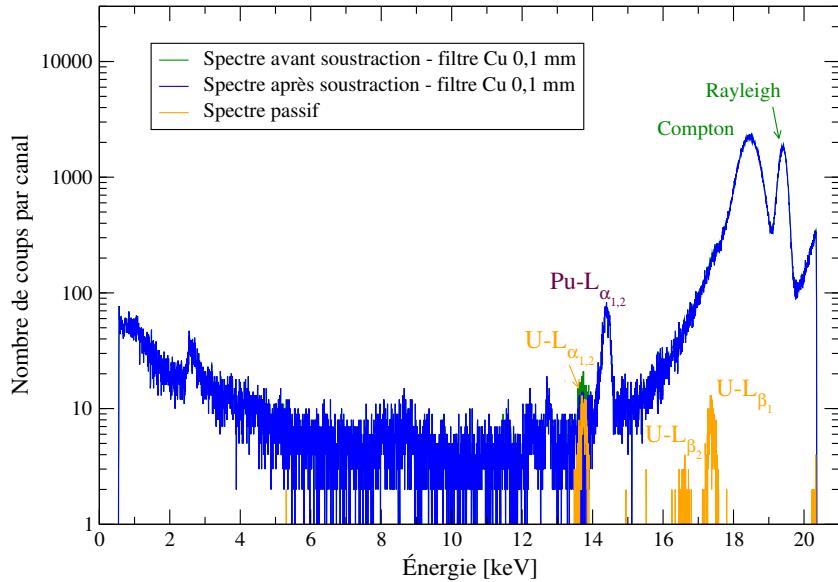


FIGURE 6.19 – Spectres X d'une solution de plutonium à 0,099 g/L avec une ouverture circulaire de 2 mm au centre de la cible secondaire Ru et un générateur X à 200  $\mu$ A pour une acquisition de 300 secondes.

Pour une solution de plutonium à 19,98 g/L, le spectre X obtenu après soustraction du spectre passif présente également peu de pics (figure : 6.20) ; c'est à dire les pics de fluorescence du plutonium issus de la sous-couche L3 (le pic L<sub>l</sub> à 12,12 keV, le pic L<sub>α<sub>1,2</sub></sub> à 14,27 keV, le pic L<sub>β<sub>6</sub></sub> à 16,49 keV et le pic L<sub>β<sub>2</sub></sub> à 17,25 keV) et les pics de diffusion Compton et Rayleigh. Le profil du pic Compton présente cependant un épaulement sur la gauche, non visible sur le spectre d'une solution de plutonium à 0,099 g/L. Nous reviendrons sur ce point lors de la quantification du plutonium.

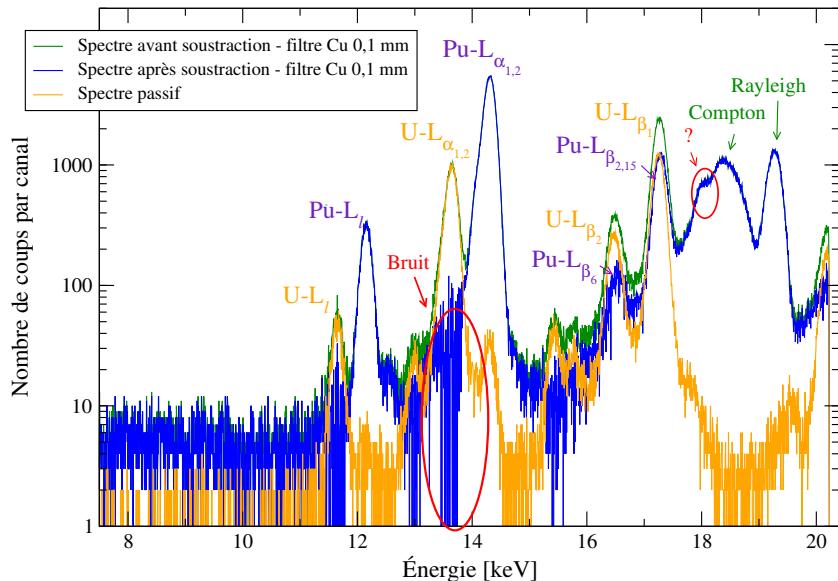


FIGURE 6.20 – Spectres X d'une solution de plutonium à 19,98 g/L avec une ouverture circulaire de 2 mm au centre de la cible secondaire Ru et un générateur X à 200  $\mu$ A pour une acquisition de 300 secondes.

Au niveau de la soustraction du pic U-L<sub>α<sub>1,2</sub></sub> (13,6 keV), le nombre de coups fluctue beaucoup d'un canal

énergétique à un autre. Il est même parfois négatif. Des canaux ont donc un nombre de coups passifs supérieur au nombre de coups actifs. La détection et la quantification de l'uranium en faible teneur en présence de plutonium en forte teneur n'est donc pas possible dans ces conditions en dépit de la faible incertitude sur le pic U-L <sub>$\alpha_{1,2}$</sub>  passif (tableau : 6.17 page 210). Procédons maintenant à la quantification du plutonium.

### III.5 Quantification du plutonium

Les 5 échantillons de plutonium préparés sous une double enveloppe plastique EVA/EBA au début de cette section sont analysés pendant 300 secondes pour déterminer la droite d'étalonnage de l'élément plutonium. Ces analyses sont réalisées avec le nouveau support, une cible en ruthénium caractérisée par une ouverture circulaire au centre de diamètre 2 mm, un générateur X équipé d'un filtre en cuivre de 0,1 mm et réglé à 50 kV et 200  $\mu$ A. Les distances sont de 48 mm entre le générateur X et l'échantillon et de 4 mm entre le détecteur et l'échantillon.

#### III.5.1 Présence d'effet de matrice

Après la soustraction du spectre passif au spectre actif, le pic Pu-L <sub>$\alpha_{1,2}$</sub>  est ajusté par un profil gaussien entre les canaux 2805 et 2954 avec le logiciel MCWDIN du spectromètre pour déterminer son intensité (figure : 6.13 page 206). L'intensité de ce pic augmente de moins en moins lorsque la concentration en plutonium augmente (figures : 6.21 et 6.22), ce qui confirme la présence des effets d'auto-atténuation, qui doivent être corrigés par le pic Compton.

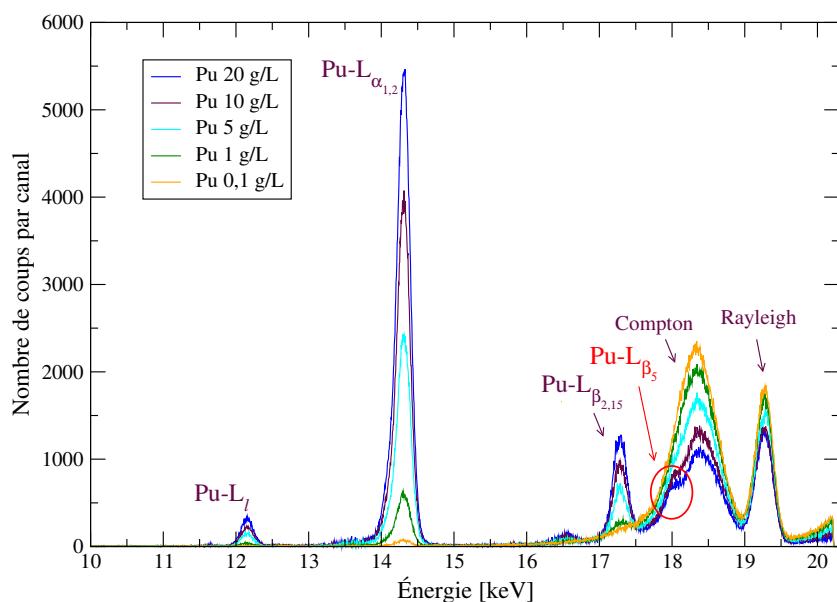


FIGURE 6.21 – Spectres X de 300 secondes après soustraction du spectre passif en fonction de la concentration en plutonium.

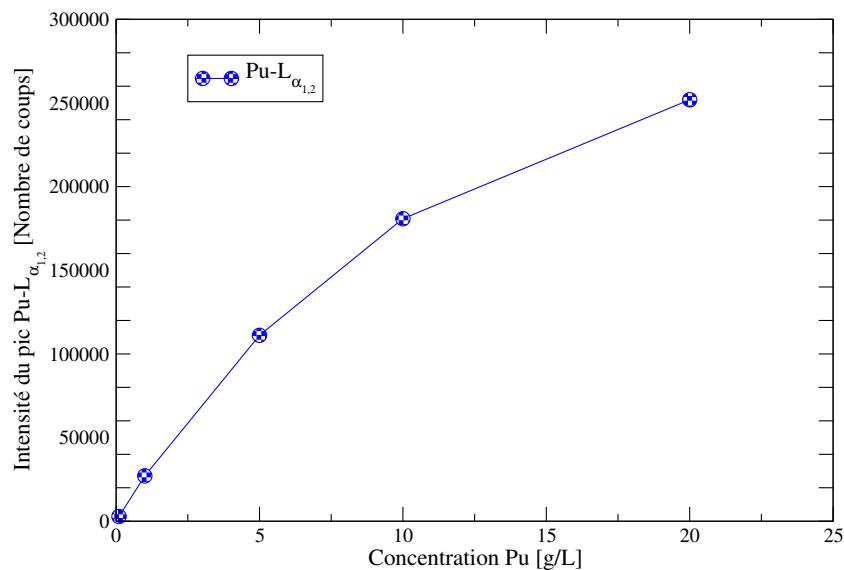


FIGURE 6.22 – Intensité du pic  $\text{Pu-L}_{\alpha_{1,2}}$  en fonction de la concentration en plutonium.

### III.5.2 Correction des effets de matrice

Les effets d'auto-atténuation du pic  $\text{Pu-L}_{\alpha_{1,2}}$  vont être corrigés, à l'image des éléments étudiés jusqu'ici, par le pic Compton.

#### Convolution d'un pic de fluorescence avec le pic Compton

Nous évoquons plus haut le fait que le profil du Compton d'une solution de plutonium à 19,98 g/L présente un épaulement sur sa gauche. Cet épaulement est invisible de 0,1 g/L à 5 g/L et est de plus en plus visible à partir de 10 g/L (figure : 6.21 page 212). Cet épaulement n'est pas un pic d'échappement puisque la différence énergétique entre celui-ci et le pic Rayleigh est de l'ordre de 1,32 keV et non de 1,74 keV. Vu que l'intensité de cet épaulement augmente lorsque la concentration en plutonium augmente, il s'agit donc d'un pic de fluorescence convolué au pic Compton.

L'identification de ce pic est complexe puisqu'aucun pic L ne correspond à cette énergie dans les bases de données de Deslattes [1] ou du NIST. Il faut en effet se référer à la base de données extrêmement complète du Lawrence Livermore National Laboratory [94]. Il s'agirait des relaxations atomiques  $\text{L}_3\text{-O}_{4,5}$  (appelées  $\text{L}_{\beta_5}$  dans la notation de Siegbahn). Comme ces sous-couches  $\text{O}_4$  ou  $\text{O}_5$  sont des sous-couches atomiques périphériques peu liées<sup>e</sup>, les énergies de transition sont semblables : 17,951 keV et 17,961 keV et indiscernables par notre détecteur dispersif en énergie (résolution insuffisante). Ces deux transitions forment de ce fait un seul pic.

Comme le pic  $\text{L}_{\beta_5}$  semble a priori marginal par rapport au pic Compton pour une concentration en plutonium entre 0,1 g/L et 10 g/L (aspect visuel), la déconvolution des pics  $\text{Pu-L}_{\beta_5}$  et Compton paraît indispensable pour des concentrations supérieures à 10 g/L en plutonium pour estimer précisément l'aire du pic Compton.

#### Intensité du pic Compton

L'intensité du pic Compton est déterminée entre les canaux 3558 et 3806 du spectre X avec le logiciel MCDWIN pour l'ensemble des échantillons (tableau : 6.18).

Sachant que l'intensité du pic  $\text{Pu-L}_{\beta_5}$  est non négligeable par rapport à l'intensité du pic Compton pour une solution de plutonium à 20 g/L, COLEGRAM est utilisé pour déconvoluer ces pics et estimer précisément leurs intensités respectives.

e. respectivement 20<sup>ième</sup> et 21<sup>ième</sup> sous-couches électroniques

| Concentration Pu [g/L]                                       | 0,1    | 1      | 5      | 10     | 20     |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Intensité du pic Compton déterminée par MCDWIN [Nb de coups] | 260437 | 225804 | 192619 | 155370 | 138913 |
| Intensité corrigée du pic Compton [Nb de coups]              |        |        |        |        | 115436 |

Tableau 6.18 – Intensité du pic Compton.

Le traitement de déconvolution de cette région d'intérêt est réalisé selon la méthode définie dans le chapitre précédent. Le bruit de fond et les pics de diffusion Compton et Rayleigh y sont modélisés par les mêmes fonctions et les mêmes paramètres figés qu'avec les éléments non radioactifs (figure : 6.23). En plus des pics L de fluorescence  $L_{\beta_6}$ ,  $L_{\beta_{2,15}}$ , et  $L_{\beta_5}$  du plutonium, le pic Pu-L $_{\beta_1}$  (transition  $L_2M_4$  avec une probabilité de  $3,7 \cdot 10^{-1}$  [7]) est modélisé à 18,29 keV car les rayons X émis en faible quantité par la cible en ruthénium avec une forte énergie (supérieure aux raies Ru-K $\alpha$  et Ru-K $\beta$ ) peuvent éjecter des électrons des sous-couches L $_2$  et L $_1$  du plutonium. Ces pics L de fluorescence y sont modélisés par une fonction de Voigt avec traîne mais avec des paramètres figés différents des pics L des éléments non radioactifs. La largeur de la gaussienne, l'amplitude et la pente de la traîne sont identiques aux paramètres figés du pic Rayleigh. La largeur de la lorentzienne est prise égale à 1,2 ou 1,3 canaux. Les pics  $L_{\beta_6}$ ,  $L_{\beta_{2,15}}$ ,  $L_{\beta_1}$  ont une position figée. Les autres paramètres sont laissés libres puis optimisés par la méthode du  $\chi^2$ .

L'intensité Compton corrigée est égale à :

$$I_{\text{Compton-corrigée}} = I_{\text{Compton}}^{\text{MCDWIN}} \times \left( 1 - \frac{I_{\text{Pu}-L_{\beta_5}}^{\text{COLEGRAM}}}{I_{\text{Compton}}^{\text{COLEGRAM}}} - \frac{I_{\text{Pu}-L_{\beta_1}}^{\text{COLEGRAM}}}{I_{\text{Compton}}^{\text{COLEGRAM}}} \right) \quad (6.3)$$

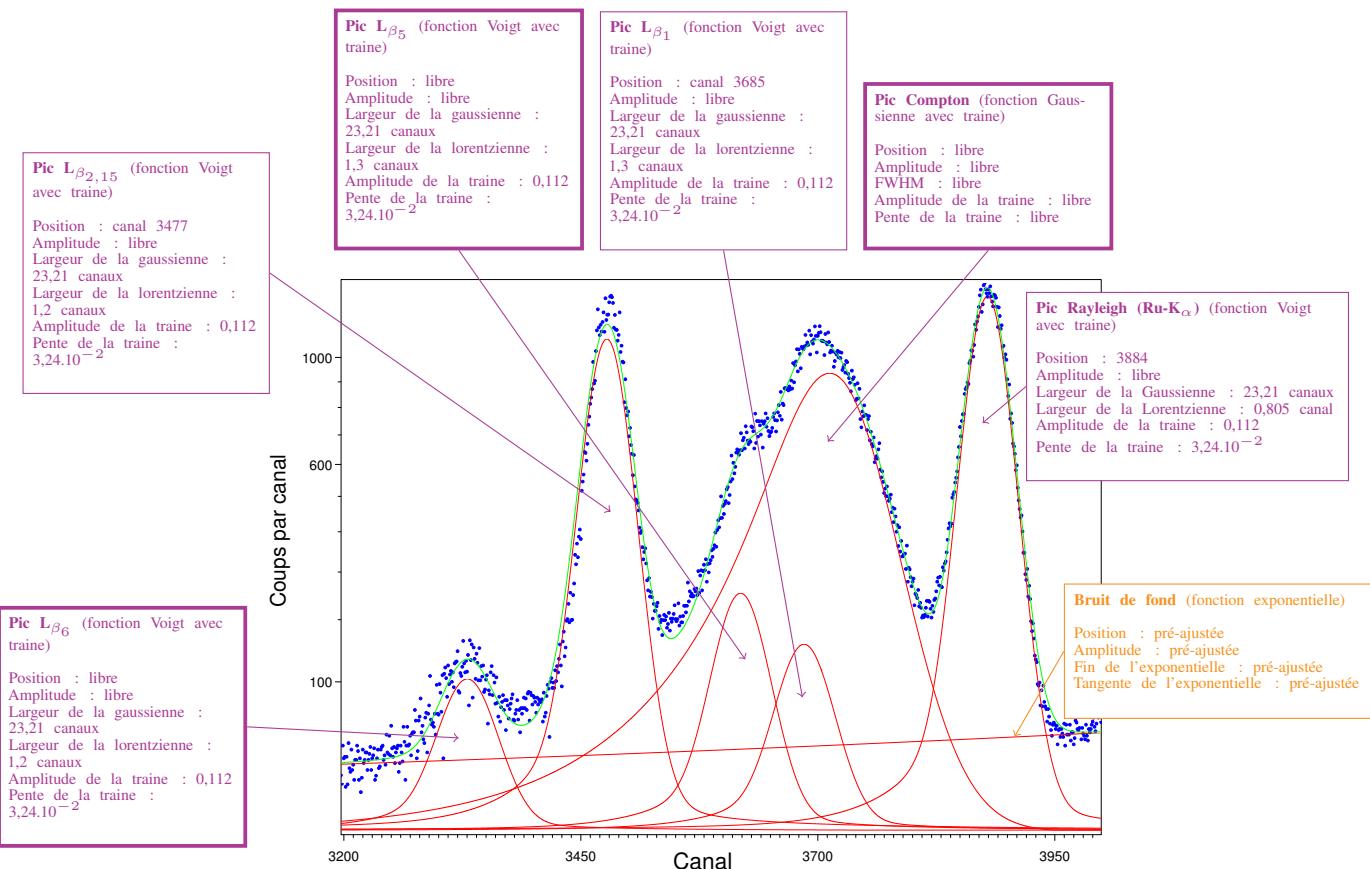


FIGURE 6.23 – Déconvolution avec COLEGRAM d'un spectre X d'une solution de plutonium à 19,98 g/L.

### Droite d'étalonnage

Le rapport *intensité du pic Pu-L<sub>α<sub>1,2</sub></sub>/intensité du pic Compton* évolue de manière linéaire en fonction de la concentration en plutonium jusqu'à 10 g/L sans la soustraction des pics L<sub>β<sub>5</sub></sub> et L<sub>β<sub>1</sub></sub> (figure : 6.24). Après soustraction des aires de ces deux pics, celui-ci évolue de manière linéaire en fonction de la concentration en plutonium jusqu'à 20 g/L.

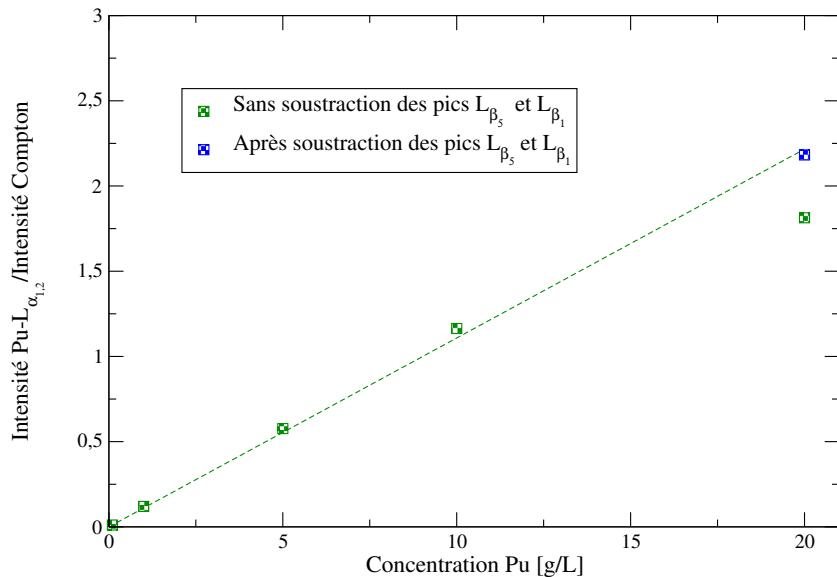


FIGURE 6.24 – Droite d'étalonnage obtenue avec MCDWIN pour l'élément plutonium après correction des effets de matrice par le pic Compton.

Les effets de matrice sont donc corrigés pour l'élément plutonium jusqu'à 20 g/L après soustraction des pics L de fluorescence convolus au pic Compton. La droite d'étalonnage, obtenue avec la présente configuration, est pour l'élément plutonium :

$$\frac{I_{\text{Pu-L}_{\alpha_{1,2}}}}{I_{\text{Compton}}} = 0,11081 C_{Pu}[\text{g/L}] \quad (6.4)$$

Ces dispositions permettant de détecter et quantifier les éléments uranium entre 0,1 g/L et 10 g/L et plutonium entre 0,1 g/L et 20 g/L, nous pouvons maintenant étudier des solutions biélémentaires d'uranium et de plutonium avec des concentrations relatives assez importantes.

## IV Solutions biélémentaires d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ et de plutonium

Des solutions biélémentaires d'uranium et de plutonium sont analysées pour :

- déterminer l'influence de l'isotopie de l'uranium sur le spectre passif,
- optimiser le spectromètre et s'assurer que les pics de conversion interne de l'uranium issus de la décroissance du plutonium n'interfèrent pas avec les pics de fluorescence de l'uranium,
- préciser si les éléments uranium et plutonium pourraient être quantifiés jusqu'à un rapport C<sub>Pu</sub>/C<sub>U</sub> de 600,
- définir la configuration la plus adaptée à l'analyse en ligne des transuraniens.

Pour atteindre cet objectif, des solutions biélémentaires avec une faible concentration d'uranium enrichi en  $^{235}_{92}\text{U}$  et une forte concentration de plutonium sont préparées puis analysées.

**Remarque :**

Ces solutions ne seront pas quantifiées puisque les droites d'étalonnage des éléments uranium et plutonium sont obtenues avec des configurations différentes (tableau : 6.19).

| Paramètre de la configuration 3 transuraniens | Uranium appauvri | Plutonium |
|---|------------------|-----------|
| Diamètre de l'ouverture de la cible [mm]      | 15               | 2         |
| Intensité du générateur X [ $\mu\text{A}$ ]   | 50               | 200       |

Tableau 6.19 – Paramètres différents de la configuration 3 lors de la détermination des droites d'étalonnage.

#### IV.1 Préparation des échantillons biélémentaires d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ et de plutonium

Deux solutions sont préparées avec une pipette électronique étalonnée, à partir d'une solution d'uranium à 0,905 g/L, enrichi à une teneur supérieure à 20 % en isotope  $^{235}_{92}\text{U}$  et d'une solution plutonium à 19,98 g/L (§III.1 à la page 203). La concentration des éléments uranium et plutonium est différente dans chaque solution biélémentaire : la première solution a un rapport  $C_{Pu}/C_U$  de 87 et la seconde solution a un rapport de 242 (tableau : 6.20). Ces échantillons sont ensuite mis sous une double enveloppe EVA/EBA.

|            | Concentration Uranium | Concentration Plutonium | $C_{Pu}/C_U$ |
|------------|-----------------------|-------------------------|--------------|
| Solution 1 | 184 mg/L              | 15,98 g/L               | 87           |
| Solution 2 | 76 mg/L               | 18,38 g/L               | 242          |

Tableau 6.20 – Composition des solutions biélémentaires uranium et plutonium

#### IV.2 Analyse des échantillons biélémentaires d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ et de plutonium

##### IV.2.1 Influence de l'isotopie de l'uranium

Le nombre de photons X de conversion interne émis par l'uranium  $^{235}_{92}\text{U}$  est étudié avec la solution 1 biélémentaire U/Pu et une solution de plutonium à 19,98 g/L. Les spectres X passifs de ces solutions, obtenus durant une acquisition de 300 secondes, sont comparables (figure : 6.25). L'uranium  $^{235}_{92}\text{U}$ , qui se désintègre par émission  $\alpha$  en thorium  $^{231}_{90}\text{Th}$  (annexe B page : 234), n'émet en effet aucun pic intense de conversion interne ni gamma entre 0 et 20 keV.

L'uranium  $^{235}_{92}\text{U}$  n'a donc pas une grande influence sur le nombre de conversions internes par rapport au nombre de conversions internes dues au plutonium.

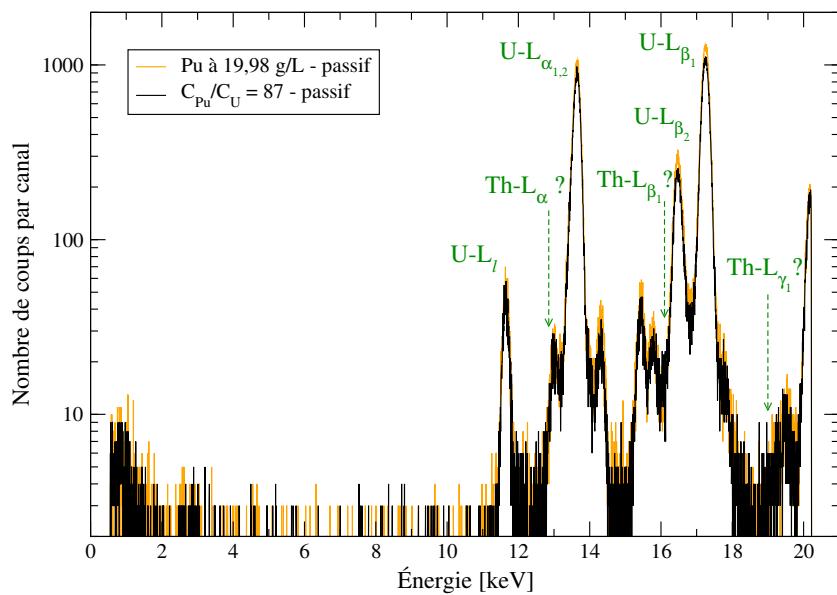


FIGURE 6.25 – Comparaison des spectres passifs de 300 secondes d'une solution de plutonium à 19,98 g/L et d'une solution composée d'uranium à 184 mg/L et de plutonium à 15,98 g/L avec une ouverture de diamètre 2 mm dans la cible en ruthénium.

#### IV.2.2 Intensité du pic $\text{U-L}_{\alpha_{1,2}}$

À l'image du spectre d'une solution de plutonium à 19,98 g/L après soustraction du spectre passif, le nombre de coups du pic  $\text{U-L}_{\alpha_{1,2}}$  varie beaucoup d'un canal à un autre pour une solution d'uranium à 184 mg/L et de plutonium à 15,98 g/L (figure : 6.26). Le pic de fluorescence  $\text{U-L}_{\alpha_{1,2}}$  de cette solution biélémentaire est indistinct. La quantification de l'uranium est alors impossible en présence d'une forte concentration en plutonium. Dans ces conditions, seul le plutonium est quantifiable pour le moment. La configuration et la méthode d'analyse doivent être optimisées pour quantifier simultanément l'uranium et le plutonium.

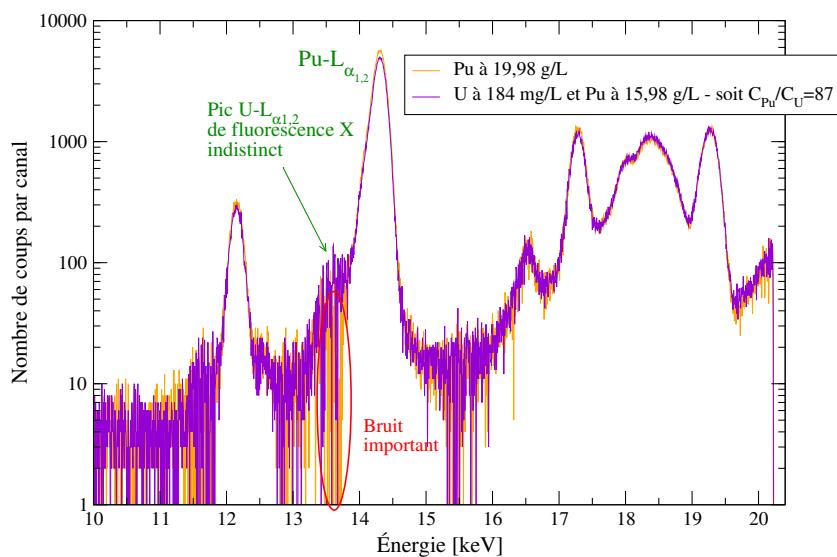


FIGURE 6.26 – Spectres de 300 secondes après soustraction des spectres passifs respectifs, obtenus avec un filtre en cuivre en sortie du générateur X et une cible en ruthénium caractérisée par une ouverture centrale de 2 mm de diamètre.

### IV.3 Minimisation des effets dus à la désintégration du plutonium

Pour parvenir à un pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  de fluorescence de qualité après soustraction du spectre passif, il nous faut non seulement améliorer la répétabilité des mesures de ces pics actif et passif mais aussi augmenter l'intensité du pic de fluorescence par rapport à l'intensité du pic de conversion interne. C'est pourquoi, le temps d'acquisition est augmenté, puis si ce paramètre n'est pas suffisant, le filtre en cuivre en sortie du générateur X est supprimé.

#### IV.3.1 Optimisation du temps d'acquisition

Toutes choses égales par ailleurs, le temps d'acquisition de chaque spectre (actif et passif) est augmenté à 1000 secondes. La qualité du pic de fluorescence  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  de la solution U-Pu est meilleure car le profil du pic est plus net et en majorité au-dessus de la traîne du pic  $Pu-L_{\alpha_{1,2}}$  (figure : 6.27). Néanmoins, sachant que l'intensité de la traîne est encore faible pour certains canaux pour une solution de plutonium à 19,98 g/L, une partie des photons X du pic de fluorescence  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  de la solution U-Pu comble ces canaux. L'intensité du pic  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  n'est donc pas proportionnelle à la concentration en uranium. L'augmentation du temps d'acquisition à 1000 secondes n'est alors pas suffisante pour procéder à la quantification simultanée du plutonium et de l'uranium lorsque celui-ci est en faible teneur alors que le plutonium est présent en forte teneur.

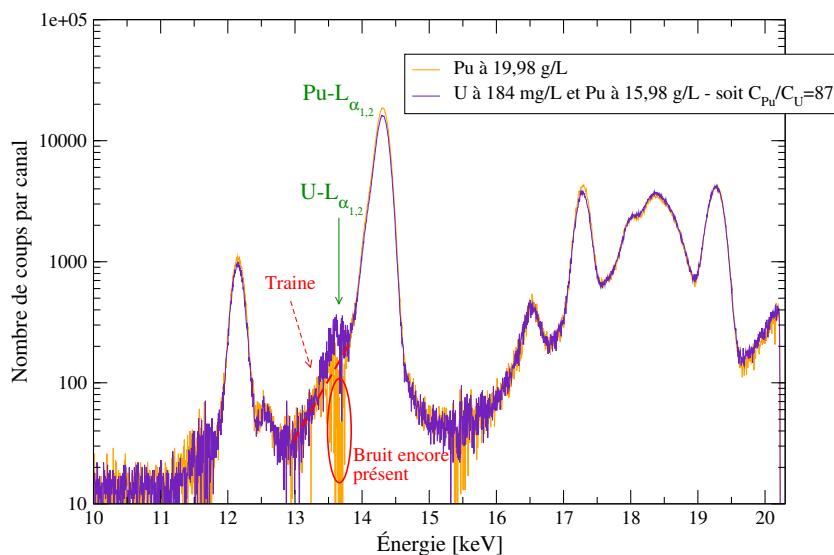


FIGURE 6.27 – Spectres X de 1000 secondes après soustraction des spectres passifs respectifs, obtenus avec filtre en cuivre et une cible secondaire caractérisée par une ouverture centrale de 2 mm de diamètre.

#### IV.3.2 Suppression du filtre en cuivre en sortie du générateur X

Le filtre en cuivre de 0,1 mm en sortie du générateur X est maintenant enlevé pour intensifier les pics de fluorescence (tableau : 4.35 page 168) et pour augmenter le bruit de fond. Augmenter le bruit de fond permet d'obtenir un nombre de coups par canal du spectre actif plus élevé, de différencier plus le nombre de coups par canal du spectre actif du nombre de coups par canal du spectre passif, évitant ainsi un nombre de coups par canal du spectre actif parfois inférieur au nombre de coups par canal du spectre passif. Augmenter le bruit de fond détériore en revanche la limite de détection.

N'ayant réalisé aucune acquisition d'une solution de plutonium à 19,98 g/L de 1000 secondes sans filtre en cuivre, nous analysons la solution 1 avec le rapport  $C_{Pu}/C_U$  le plus faible puis la solution 2 avec le rapport  $C_{Pu}/C_U$  le plus grand. Le spectre X de la solution  $C_U$  à 184 mg/L et  $C_{Pu}$  à 15,98 g/L obtenu après soustraction du spectre passif est caractérisé par des pics très nets  $U-L_{\alpha_{1,2}}$  et  $Pu-L_{\alpha_{1,2}}$  (figure : 6.28).

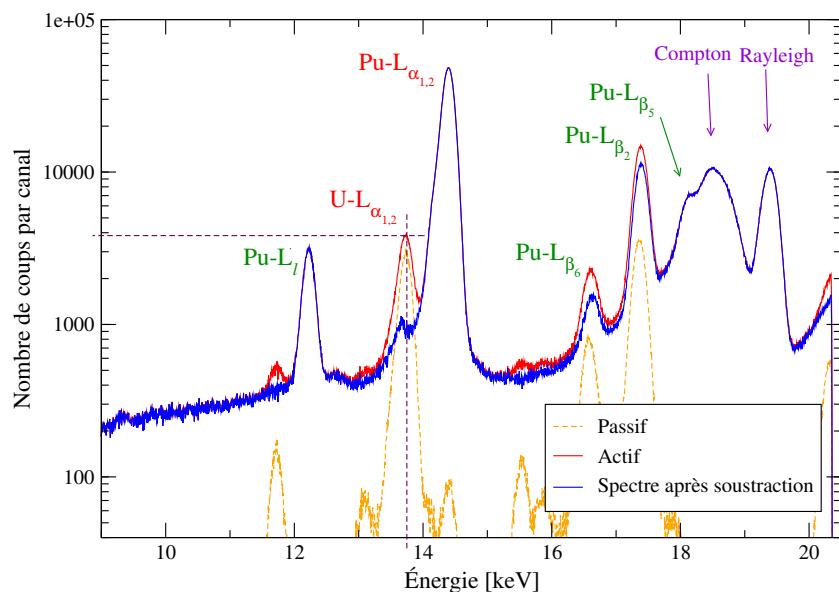


FIGURE 6.28 – Spectres X de 1000 secondes, d'une solution composée de plutonium et d'uranium respectivement à 15,98 g/L et à 184 mg/L obtenus sans filtre en sortie du générateur X et avec une cible en ruthénium caractérisée par une ouverture centrale de 2 mm de diamètre.

Étonnamment, le pic  $\text{U-L}_{\alpha_{1,2}}$  obtenu après soustraction n'est pas centré sur la valeur de référence (13,61 keV) mais décalé d'environ -59 eV. Le spectre de la deuxième solution est examiné pour voir si ce phénomène est confirmé.

Le spectre X d'une solution composée de plutonium à 18,38 g/L et d'uranium à 76 mg/L obtenu après soustraction du spectre passif montre également un pic  $\text{U-L}_{\alpha_{1,2}}$  non centré sur la valeur de référence (figure : 6.29). Ce pic est même davantage décalé, puisque l'écart est d'environ -120 eV. Il semble donc que, plus la teneur en uranium est faible et la concentration en plutonium est forte, ce pic soit plus fortement décalé.

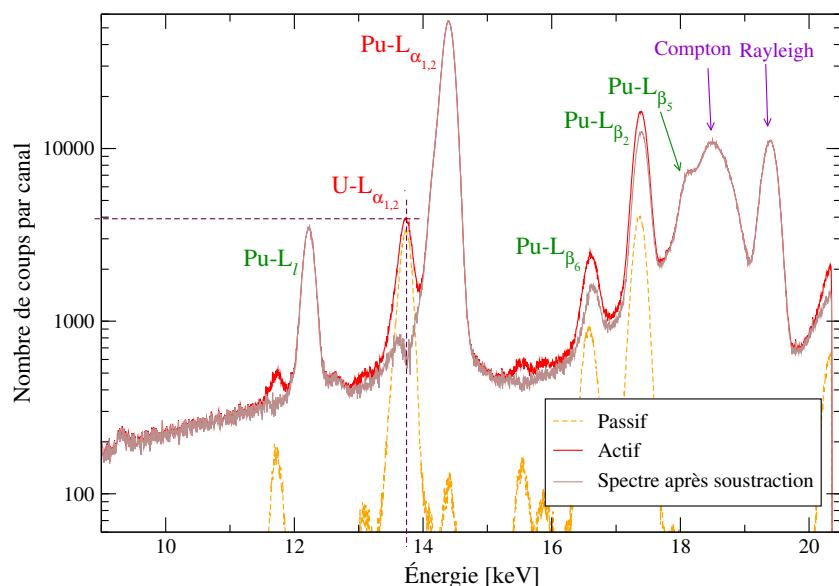


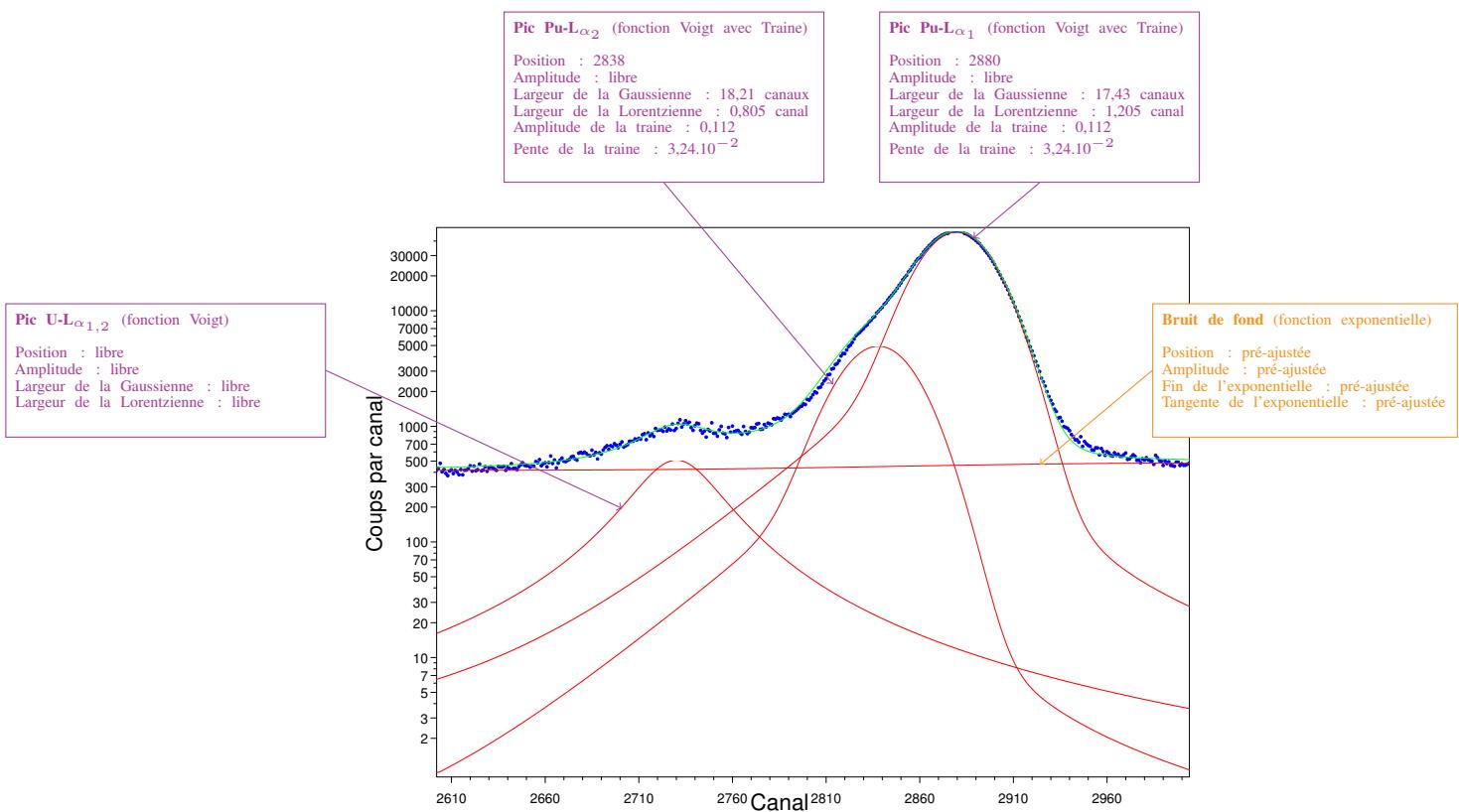
FIGURE 6.29 – Spectres X de 1000 secondes, d'une solution composée de plutonium et d'uranium respectivement à 18,38 g/L et à 76 mg/L obtenus sans filtre en sortie du générateur X et avec une cible en ruthénium caractérisée par une ouverture centrale de 2 mm de diamètre.

Pour tenter d'expliquer ce décalage énergétique, COLEGRAM est utilisé pour déconvoluer sommairement ces pics et déterminer leur intensité pour ces deux solutions U-Pu.

Le traitement sommaire des spectres est le suivant : comme le pic Pu-L <sub>$\alpha_{1,2}$</sub>  n'est pas correctement ajusté avec une seule fonction de Voigt avec traîne, ce pic est modélisé par deux fonctions de Voigt avec traîne : l'une pour modéliser le pic L <sub>$\alpha_1$</sub>  à 14,27 keV et l'autre pour modéliser le pic L <sub>$\alpha_2$</sub>  à 14,08 keV (figure : 6.30). Les positions et les largeurs de ces deux fonctions sont ajustées manuellement pour être en accord avec les probabilités de relaxation atomique (Pu-L <sub>$\alpha_1$</sub>  de  $3,1842 \cdot 10^{-1}$  et Pu-L <sub>$\alpha_2$</sub>  de  $3,626 \cdot 10^{-2}$  [94]) (tableau : 6.21). Les paramètres de la traîne sont repris du pic Rayleigh. Les paramètres restants sont laissés libres puis ajustés par la méthode du  $\chi^2$ . Le pic U-L <sub>$\alpha_{1,2}$</sub>  est ajusté par une fonction de Voigt. Les paramètres de cette fonction sont laissés libres pour décrire au mieux la forme du pic.

|  |   | Mesurés                                |        |
|--|---|--|--------|
| Théorique  | Solution U à 184 mg/L et Pu à 15,98 g/L | Solution U à 76 mg/L et Pu à 18,38 g/L |        |
| Pu-L <sub><math>\alpha_2</math></sub> /Pu-L <sub><math>\alpha_1</math></sub> | 0,1138                                  | 0,1059                                 | 0,1031 |

Tableau 6.21 – Rapport des intensités des pics Pu-L <sub>$\alpha_2$</sub> /Pu-L <sub>$\alpha_1$</sub>  pour les deux solutions uranium et plutonium.



Grâce à cette déconvolution, l'intensité du pic décalé "U-L <sub>$\alpha_{1,2}$</sub> " est déterminée :

- à 36830 coups pour la solution d'uranium à 184 mg/L et 15,98 g/L de plutonium,
- à 18184 coups pour la solution d'uranium à 76 mg/L et 18,38 g/L de plutonium.

Ensuite, afin de corriger les effets de matrice et soustraire les pics  $\text{Pu-L}_{\beta_5}$  et  $\text{Pu-L}_{\beta_1}$  du pic Compton, COLEGRAM est utilisé pour déterminer l'aire du pic Compton. Après correction des effets de matrice, l'ordonnée de la régression linéaire ne passe pas par l'origine mais est positive (figure : 6.31). L'intensité du pic  $\text{U-L}_{\alpha_{1,2}}$  est alors renforcée : soit le pic  $\text{U-L}_{\alpha_{1,2}}$  est convolué avec un autre pic, soit la soustraction du spectre passif induit toujours une erreur et occasionne un profil étrange.

Si ce pic est convolué avec un autre pic, il pourrait s'agir du pic  $\text{Pu-L}_s$  à 13,4 keV de probabilité de relaxation atomique très faible ( $2,6871 \cdot 10^{-4}$  [94]).

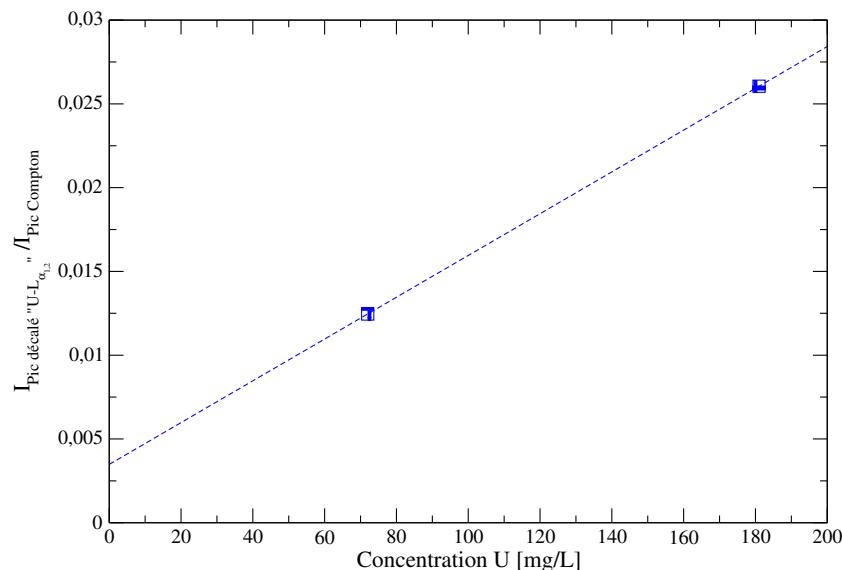


FIGURE 6.31 – Rapport de l'intensité du pic décalé “ $\text{U-L}_{\alpha_{1,2}}$ ”/intensité du pic Compton en fonction de la concentration en uranium.

La présence de ce pic  $\text{Pu-L}_s$  à 13,4 keV pourrait expliquer le décalage énergétique de plus en plus grand quand la teneur en uranium diminue et la teneur en plutonium augmente (figure : 6.32). Si on démontre, au-delà de cette thèse, avec d'autres solutions d'uranium et plutonium qu'il s'agit bien du pic  $\text{Pu-L}_s$ , les éléments uranium et plutonium pourraient être quantifiés au-delà d'un rapport  $C_{Pu}/C_U$  de 87. Sans cette démonstration et la confirmation que la soustraction du spectre passif est juste, il est imprudent de quantifier l'uranium dans une solution de plutonium avec un rapport  $C_{Pu}/C_U$  supérieur à 87, seul l'élément plutonium serait alors quantifiable.

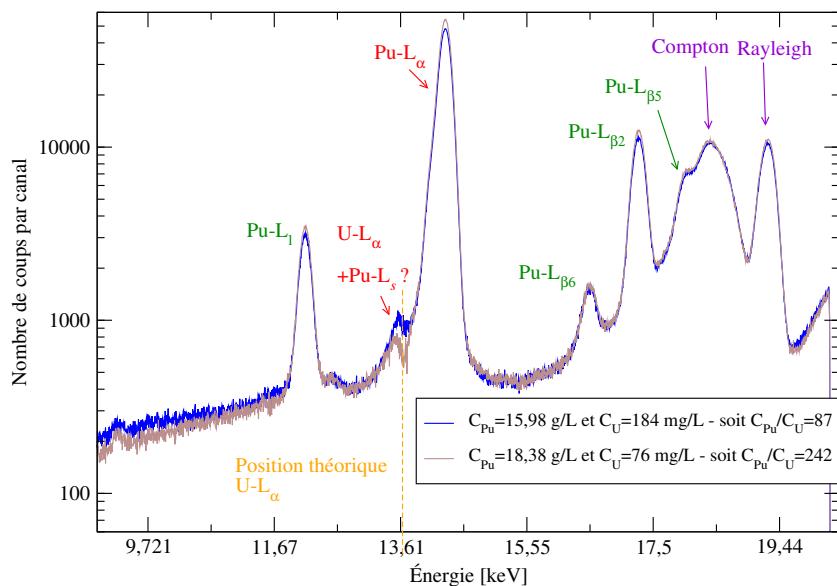


FIGURE 6.32 – Spectres X de 1000 secondes après soustraction du spectre passif, obtenus sans filtre en sortie du générateur X et une cible en ruthénium caractérisée par une ouverture de 2 mm de diamètre.

**Proposition 8 :** Pour démontrer qu'il s'agit du pic Pu-L<sub>s</sub>, procéder avec cette configuration à l'analyse de deux échantillons durant 1000 secondes : le premier composé de plutonium à 20 g/L seul, le second composé de plutonium à 20 g/L et d'uranium à 5 g/L.

## V Détection des impuretés d'éléments métalliques

Enfin, une solution composée d'éléments à 100 mg/L (tableau : 6.22) a été analysée avec le support échantillon standard (sans double enveloppe EVA/EBA), une ouverture circulaire de la cible de 2 mm et un filtre en cuivre de 0,1 mm en sortie du générateur X afin de déterminer la capacité de ce spectromètre à détecter en faible teneur des éléments métalliques plus légers et dont les rayonnements de fluorescence sont inférieurs à 10 keV. Ces mesures sont réalisées durant 300 secondes avec un filtre en cuivre de 0,1 mm pour diminuer le bruit de fond du générateur X. Excepté les pics K<sub>α</sub> et K<sub>β</sub> du titane qui sont des pics parasites, les éléments détectés sont le fer, le nickel, le zinc, le plomb et le zirconium (figure : 6.33). Ce spectromètre est donc en mesure de détecter des éléments métalliques dont le rayonnement de fluorescence est compris entre 5 et 10 keV au-dessus d'une concentration de 100 mg/L.

|                                    |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Éléments à 100 mg/L                | <sub>12</sub> Mg | <sub>13</sub> Al | <sub>24</sub> Cr | <sub>26</sub> Fe | <sub>28</sub> Ni | <sub>30</sub> Zn | <sub>40</sub> Zr | <sub>42</sub> Mo | <sub>50</sub> Sn | <sub>82</sub> Pb |
| Énergie raie K <sub>α1</sub> [keV] | 1,25             | 1,48             | 5,41             | 6,40             | 7,47             | 8,63             | 15,77            | 17,48            | 25,27            | 74,97            |
| Énergie raie L <sub>α1</sub> [keV] |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 2,04             | 2,29             | 3,44             | 10,55            |

Tableau 6.22 – Énergie des raies K<sub>α1</sub> et L<sub>α1</sub> des éléments présents dans la solution multiélémentaire.

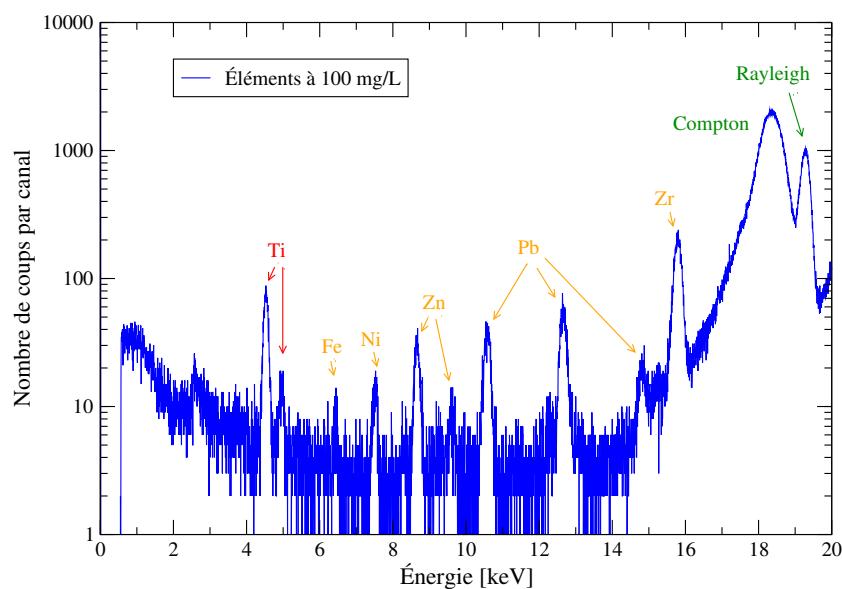


FIGURE 6.33 – Spectre X de 300 secondes d'une solution multiélémentaire de Mg, Al, Cr, Fe, Ni, Zn, Zr, Mo, Sn, Pb à 100 mg/L, obtenu avec une ouverture de la cible secondaire de 2 mm et un filtre en cuivre de 0,1 mm en sortie du générateur X.

## VI Configuration optimale pour l'analyse en ligne des transuraniens en boîte à gants

Les caractéristiques de la configuration optimale du spectromètre de fluorescence X-L destinée à l'analyse en ligne de solutions au sein des procédés de recyclage du plutonium sont données dans le tableau : 6.23 (figure : 6.34). Cette configuration est en mesure d'analyser des solutions d'uranium et de plutonium ainsi, qu'en présence d'un filtre en cuivre en sortie du générateur X, de détecter à partir de 100 mg/L des impuretés dont le rayonnement de fluorescence est compris entre 5 et 10 keV.

| Configuration optimale                         | Paramètre                 |
|--|---------------------------|
| Angle du détecteur                             | 0°                        |
| Distance détecteur-échantillon                 | 4 mm                      |
| Distance générateur-échantillon                | 40 mm                     |
| Diamètre cible secondaire                      | 50 mm                     |
| Composition de la cible secondaire             | Ruthénium                 |
| Épaisseur de la cible secondaire               | 2 mm                      |
| Diamètre de l'ouverture de la cible secondaire | 2 mm                      |
| Filtre en sortie du générateur X               | Cuivre d'épaisseur 0,1 mm |
| Tension du générateur X                        | 50 kV                     |
| Intensité du générateur X                      | 200 $\mu$ A               |
| Collimateur du générateur X                    | Non                       |

Tableau 6.23 – Caractéristiques de la configuration optimale du spectromètre d'analyse en ligne des transuraniens en boîte à gants.

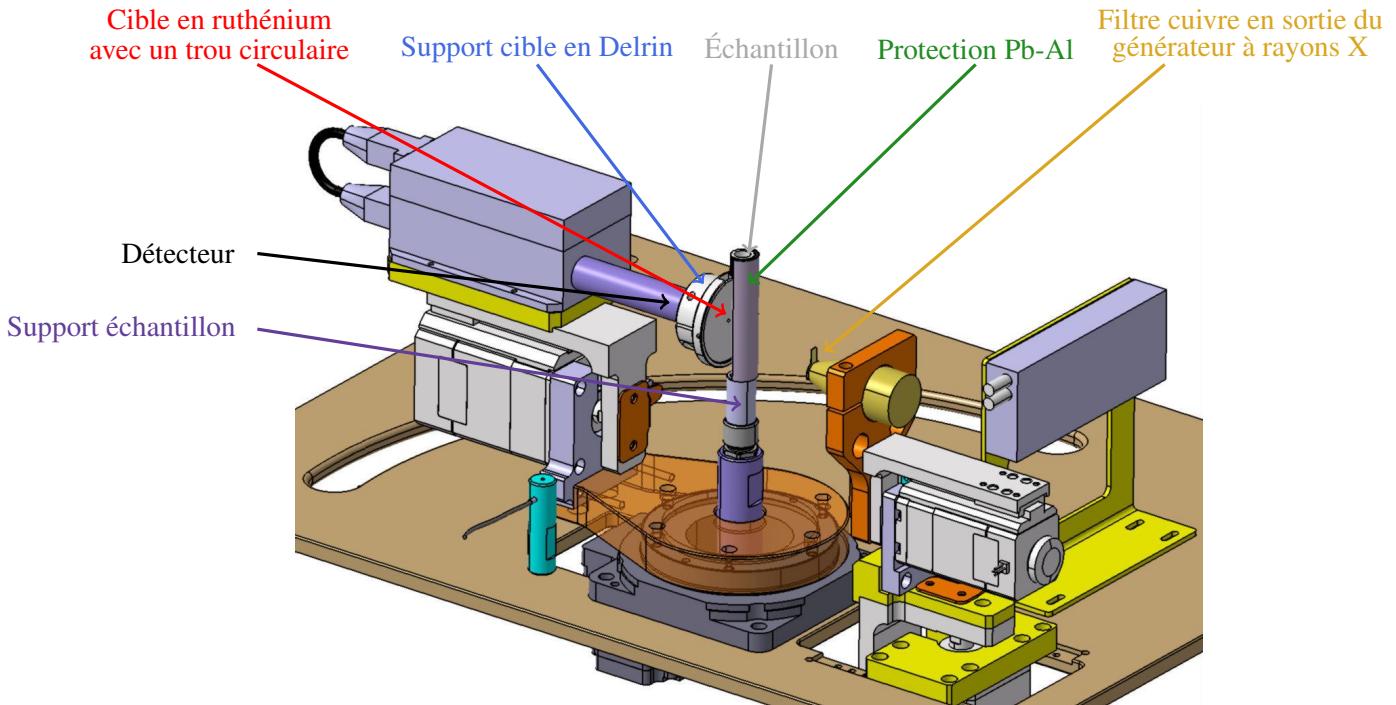


FIGURE 6.34 – Configuration optimale du spectromètre FX-L d'analyse en ligne des transuraniens en boîte à gants.

| Domaine de quantification                      | Temps d'acquisition [secondes] | Impureté (Fer, Cuivre...) | U  | Pu                   | Am |
|--|--------------------------------|---------------------------|--|----------------------|----|
| Configuration 3 avec un filtre en Cu de 0,1 mm | 300                            | Ld < 100 mg/L             | 0,2 g/L < C < 10 g/L si absence de plutonium | 0,1 g/L < C < 20 g/L |    |
| Configuration 3 sans filtre Cu                 | 1000                           |                           | $Ld > \frac{C_{Pu}}{87}$                     |                      |    |

Tableau 6.24 – Performances obtenues avec la configuration optimale du spectromètre.

## VII Conclusion

Le développement expérimental de la configuration 3 avec des solutions d'uranium appauvri puis de plutonium démontre que le choix d'une cible secondaire en ruthénium autour du détecteur et du maintien du détecteur SDD de l'étude préliminaire est judicieux. En raison du choix d'une cible secondaire en ruthénium, les pics L de fluorescence X émis par ces deux radioéléments sont majoritairement issus de leur sous-couche électronique L<sub>3</sub>, évitant ainsi des effets interéléments d'absorption et de renforcement. Les effets produits par la désintégration étant négligeables pour l'uranium (appauvri et enrichi en isotope <sup>235</sup><sub>92</sub>U), la méthode d'analyse de solution monoélémentaire d'uranium est semblable aux solutions non radioactives de thallium ou de bismuth. L'analyse de solution de plutonium est en revanche très différente en raison des effets produits par la désintégration du plutonium, marqués et interférents avec les photons de fluorescence X du plutonium et de l'uranium. Ces effets supplémentaires sont minimisés grâce à une optimisation du spectromètre puis sont soustraits du spectre actif en procédant à une acquisition passive. Le spectre X obtenu est alors un spectre de fluorescence X. La quantification des solutions monoélémentaires d'uranium ou de plutonium s'effectue ensuite après correction des effets de matrice par le pic Compton. Le spectromètre est en revanche inadapté pour quantifier simultanément de l'uranium en faible teneur et de plutonium en forte teneur au-delà d'un rapport en terme de concentration C<sub>Pu</sub>/C<sub>U</sub> de 87 avec un temps d'acquisition de 1000 secondes.

# Conclusion générale et perspectives

Cette étude est consacrée à la conception et à l'optimisation d'un système compact, autonome, précis et rapide, destiné à l'analyse en ligne par spectrométrie de fluorescence X raies L des éléments uranium, plutonium et americium, dans des procédés de purification du plutonium. Les objectifs de ces travaux de recherche étaient :

1. de définir par modélisation numérique puis valider par l'expérience la configuration optimale du spectromètre afin de procéder à la quantification des éléments uranium, plutonium et americium,
2. de définir une méthode précise de quantification, indépendante de l'isotopie, pour l'uranium et le plutonium dans la gamme de concentrations comprise entre une vingtaine de mg/L et une vingtaine de g/L,
3. de déterminer les concentrations minimales quantifiables d'uranium et d'americium en présence d'une forte concentration de plutonium, tout en garantissant un écart à la justesse inférieur à 10%.

Fruit de recherches par simulations Monte-Carlo puis par diverses expériences, ce système est en mesure de quantifier avec une incertitude inférieure à 10% des solutions contenant de l'uranium ou du plutonium dans une solution d'acide nitrique à 10% jusqu'à plusieurs g/L (20 g/L pour le plutonium) grâce au développement :

- d'une configuration spécifique visant à exploiter au mieux la puissance du générateur X, à augmenter les rayonnements de fluorescence de l'échantillon, à diminuer les effets dus à la désintégration du plutonium et à mesurer le pic de diffusion Compton de la source X,
- d'une méthode de quantification corrigeant les effets de matrice et les effets dus à la décroissance radioactive des radioéléments.

## Configuration et paramètres du spectromètre de fluorescence X-L

La conception et le développement par simulation numérique, sans contraintes techniques ni matérielles, de trois configurations ont permis d'élaborer une configuration pertinente, à savoir celle avec une cible en ruthénium juxtaposée à la fenêtre du détecteur. Seule cette troisième configuration est en mesure, à partir d'un générateur X avec une anticathode en argent, non seulement d'exciter l'échantillon avec un rayonnement quasi monochromatique intense et inférieur à 20 keV, mais aussi de générer un pic de diffusion Compton intense.

Bien que la fabrication de la cible en ruthénium avec une ouverture circulaire au centre ait été difficile pour des raisons mécaniques liées à ce matériau, cette configuration a pu être expérimentée avec des solutions monoélémentaires de thallium ou de bismuth afin de s'assurer de l'exactitude des résultats théoriques obtenus par modélisation numérique et de poursuivre le développement expérimental. Les autres configurations ont également été expérimentées et optimisées afin de déterminer la configuration la plus performante expérimentalement et les paramètres susceptibles d'être encore améliorés. Les résultats expérimentaux montrent, à l'image des résultats obtenus par modélisation numérique, que la troisième configuration est bien la configuration la plus adaptée à la quantification des éléments uranium, plutonium et americium puisque :

- l'intensité du pic Tl-L<sub>α</sub> est la plus élevée,
- l'intensité du pic Compton est élevée,
- la limite de détection est la plus satisfaisante en raison de l'utilisation d'un filtre en cuivre de 0,1 mm en sortie du générateur X (7 mg/L pour l'élément thallium avec une ouverture de la cible de diamètre 15

mm),

- les effets de matrice sont minimisés.

Toutefois, au vu des résultats de la configuration 2, l'incertitude de la mesure du pic Compton de cette troisième configuration peut encore être améliorée.

Cette configuration 3 est adaptée à l'analyse des solutions monoélémentaires d'uranium appauvri pour une concentration comprise entre 0,1 g/L et 10 g/L en raison des effets négligeables dus à la désintégration. Sans une diminution du flux des photons X de conversion interne du plutonium, le temps mort du détecteur est élevé pour une solution de plutonium à 20 g/L et l'intensité des pics L ne dépend pas exclusivement de la concentration de chaque élément. Le maintien du détecteur SDD de l'étude préliminaire mesurant les énergies entre 0 et 20 keV est alors judicieux car il permet de ne pas mesurer les pics  $\gamma$  intenses de l'américium, ce qui permet de ne pas augmenter davantage le temps mort. La réduction du diamètre de l'ouverture de la cible en ruthénium à 2 mm et l'augmentation de l'intensité du générateur X à 200  $\mu$ A ont permis d'améliorer cette troisième configuration pour analyser des solutions monoélémentaires de plutonium avec une concentration comprise entre 0,1 g/L et 20 g/L.

En présence d'un filtre en cuivre en sortie du générateur X, la détection des éléments légers, comme le fer ou le cuivre, est possible au-dessus de 100 mg/L avec une ouverture circulaire de la cible en ruthénium de 2 mm (puisque la partie métallique du détecteur est cachée).

## Méthode de quantification des éléments uranium et plutonium

Grâce à cette configuration 3, des solutions monoélémentaires d'uranium et de plutonium peuvent dorénavant être quantifiées de façon non destructive avec une incertitude inférieure à 10% par fluorescence X raies L, avec un générateur X et un détecteur compacts et autonomes, respectivement refroidis par conduction thermique et par des modules Peltier. Ces radioéléments se quantifient néanmoins différemment selon leur concentration dans l'échantillon. Si un des radioéléments émet, en se désintégrant, un nombre de photons X (par exemple : photons X de conversion interne) ou  $\gamma$  supérieur à l'incertitude sur le nombre de coups d'un pic L de fluorescence, ce qui est le cas en présence de plutonium, la méthode nécessite en plus l'acquisition d'un spectre passif (générateur X éteint) de la même durée que le spectre actif. Le spectre passif doit ensuite être soustrait du spectre actif afin que l'intensité d'un pic L d'un élément soit réellement corrélée à sa concentration.

Dès lors, ces éléments se quantifient comme des éléments non radioactifs (thallium, bismuth). La méthode de quantification développée par modélisation numérique, destinée à corriger les effets de matrice en présence d'un rayonnement monochromatique incident, est simplifiée pour les transuraniens en raison :

1. de l'absence des effets de renforcement puisque seules les pics issus du niveau  $L_3$  sont significatifs,
2. d'une mauvaise reproductibilité expérimentale de la mesure du pic Compton avec le support échantillon standard,
3. de l'incertitude élevée sur le pic L d'un élément en faible concentration, après déconvolution.

Les effets de matrice sont donc uniquement corrigés par le pic Compton. Des droites d'étalonnage sont établies, après corrections, pour une matrice d'acide nitrique spécifique à 10% pour l'élément uranium entre 0,2 g/L et 10 g/L et, pour l'élément plutonium entre 0,1 g/L et 20 g/L en déconvoluant les pics  $Pu-L_{\beta_5}$ ,  $Pu-L_{\beta_1}$  et Compton avec le logiciel COLEGRAM. Soulignons enfin que la droite d'étalonnage pour l'uranium est indépendante de son isotopie. Cela reste toutefois à démontrer pour l'élément plutonium.

## Analyse de solutions composées des éléments uranium, plutonium et américainum de concentrations relatives très différentes

Les résultats obtenus avec les solutions bi-élémentaires d'uranium et de plutonium montrent qu'il serait possible de quantifier, avec la configuration 3 sans filtre en cuivre en sortie du générateur X, l'élément uranium en faible concentration en présence de plutonium en forte concentration pour un rapport  $C_{Pu}/C_U$  inférieur à 88. Pour un rapport supérieur, seul l'élément en forte concentration peut être quantifié. Or, après déconvolution

---

des spectres avec COLEGRAM, les éléments substituts non radioactifs (thallium et bismuth) peuvent être quantifiés avec un écart à la justesse inférieur à 10% jusqu'à un rapport  $C_{Bi}/C_{Tl}$  d'environ 600. Donc, malgré l'optimisation du spectromètre, les interférences entre les photons de fluorescence X de l'uranium et les photons de conversion interne émis par le plutonium sont encore trop importantes et doivent être réduites pour escompter quantifier des solutions jusqu'à un rapport de  $C_{Pu}/C_U$  d'environ 600.

Concernant l'américium en présence de Pu, les essais réalisés sur les solutions composées de platine et d'or montrent que la détection de l'américium en présence d'une forte concentration en plutonium est possible à partir du spectre de fluorescence X tant que le rapport  $C_{Pu}/C_{Am}$  reste inférieur à 200.

## Perspectives

La prochaine étape du développement du spectromètre devra consister à contrôler davantage les interférences entre les photons de fluorescence X de l'uranium et les photons X de conversion interne émis par le plutonium pour parvenir à quantifier des solutions d'uranium et de plutonium jusqu'à un rapport de  $C_{Pu}/C_U$  d'environ 600. La réduction du diamètre de l'ouverture de la cible secondaire et l'utilisation d'un générateur X plus puissant pourraient être des pistes intéressantes. Depuis quelques mois, le fabricant Moxtek propose en effet un nouveau générateur X, plus puissant et autonome, de 12 W (60 kV et 200  $\mu$ A). On s'assurera que le pic Compton n'est pas trop faible et que la méthode de quantification reste juste.

Il sera ensuite nécessaire de démontrer que cette méthode de quantification ne dépend pas de l'isotopie du plutonium.

Par ailleurs, il faudra s'assurer que les pics supposés à 13,94 keV et à 17,75 keV du spectre passif d'une solution de plutonium à 20 g/L sont bien des pics de conversion interne de l'américium. Je propose pour cela de procéder à des ajouts dosés d'américium successifs dans une solution de plutonium. S'il s'avère que l'intensité de ces pics augmente, l'américium pourrait être détecté en présence d'une forte concentration de plutonium à partir d'un rapport en concentration  $C_{Pu}/C_{Am}$  d'environ 30000, ce qui rendrait cette méthode très sensible. La qualité de la purification du plutonium pourrait alors être évaluée rapidement avec ce spectromètre.

Le spectromètre pourra être nucléarisé sur un procédé en ligne. Deux configurations sont possibles : relier le spectromètre à un réseau pneumatique de transfert d'échantillon en provenance des procédés ou installer le spectromètre directement sur le procédé. Cependant, comme l'incertitude de le pic Compton est meilleure lorsque la position de l'échantillon est fixe (chapitre 4), une installation du spectromètre sur une ligne d'un procédé semble plus adaptée. Dans ce sens, la cellule d'analyse devra être modélisée pour éviter la présence de bulles d'air et la présence d'effets mémoire.

Enfin, ajoutons que ce procédé peut s'inscrire également dans la quantification des transuraniens dans l'aval du cycle du combustible nucléaire.

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

---

# Fonctionnement d'un détecteur semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau solide avec une structure périodique et cristalline, qui conduit imparfaitement l'électricité, *i.e.* qui se comporte soit comme un isolant soit comme un conducteur. Les semi-conducteurs les plus employés sont en silicium ou en germanium (colonne IV du tableau de Mendeleiev). Le comportement électrique des semi-conducteurs est décrit par la *théorie des bandes*<sup>a</sup>.

## Détection des photons X

L'interaction d'un rayonnement X avec un semi-conducteur s'effectue principalement par effet photoélectrique en dessous d'une centaine de keV. La proportion de l'effet Compton, très faible à une dizaine de keV, n'est comparable à l'effet photoélectrique qu'à environ 50 keV [26]. Le processus de création de paires n'est pas probable à une dizaine de keV car l'énergie des photons doit être deux fois supérieure à l'équivalent de la masse de l'électron au repos, soit 1,022 MeV.

Comme l'effet photoélectrique émet un photoélectron très énergétique, ce photoélectron provoque l'excitation de plusieurs centaines à plusieurs dizaines de milliers d'électrons des atomes du détecteur. Lorsque les électrons de la bande de valence des atomes acquièrent une énergie supérieure à la hauteur de la bande interdite  $E_g$ , les électrons passent dans la bande de conduction où ils peuvent se mouvoir (figure : A.1). Un nombre  $N$  de paires *électron-trou* est créé :

$$N = E/W_m \quad (\text{A.1})$$

avec  $E$  l'énergie du rayonnement incident et  $W_m$  l'énergie moyenne nécessaire pour créer une paire électron-trou, qui est fonction de la hauteur de la bande interdite  $E_g$  du semi-conducteur (tableau : A.1). Concrètement, pour un photon Cu-K $\alpha$  absorbé, il y a en moyenne  $8040/3,62 \cong 2100$  paires électron-trou créées dans un détecteur en silicium, soit une charge totale de  $3,4 \cdot 10^{-16}$  C [10].

|            | Silicium | Germanium |
|------------|----------|-----------|
| $W_m$ [eV] | 3,62     | 2,97      |
| $E_g$ [eV] | 1,1      | 0,74      |

Tableau A.1 – Énergie moyenne pour créer une paire *électron-trou* [26].

a. théorie issue de la mécanique quantique

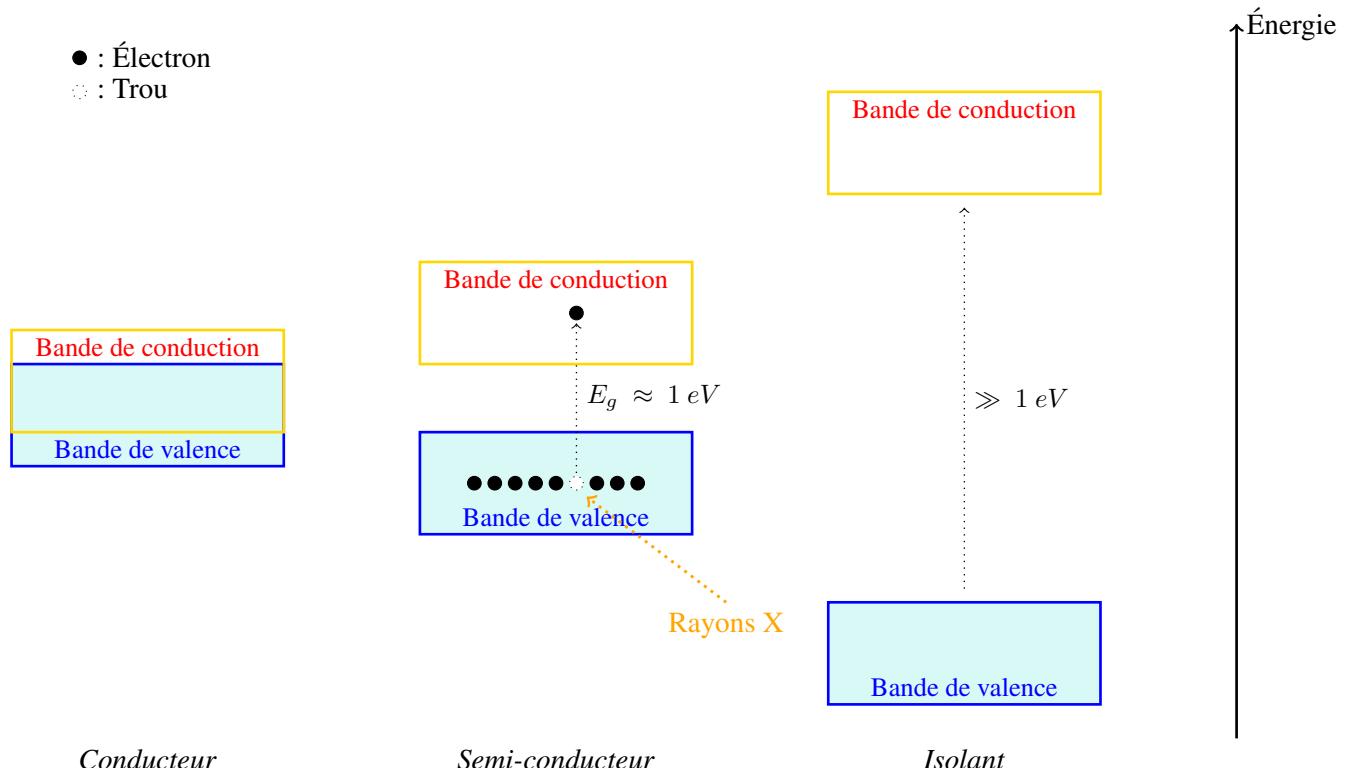


FIGURE A.1 – Création d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur.

Les paires électron-trou, produites dans une région vide de porteurs libres, sont entraînées par un champ électrique. Ces particules appelées *porteurs de charge* sont collectées aux bornes du détecteur (figure : A.2). La couche n collecte les électrons alors que la couche p collecte les trous.

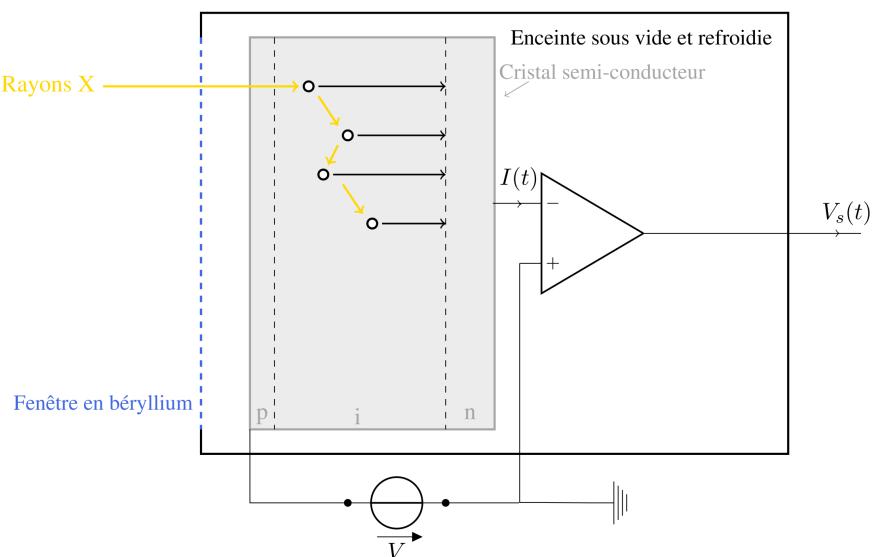


FIGURE A.2 – Mouvement des paires électron-trou dans un champ électrique dans un détecteur semi-conducteur Si(Li) [10].

Le déplacement d'un porteur de charge induit sur l'électrode un courant  $I(t)$  pendant le temps de migration du porteur. Le temps de migration du porteur jusqu'à l'électrode dépend alors de la distance à parcourir. L'impulsion de charge  $Q(t)$  augmente progressivement sur les électrodes jusqu'à la charge finale théorique  $Q(t_{finale}) = qN$  avec  $q$  la charge élémentaire égale à  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C et  $N$  le nombre de paires créées (figure : A.3).

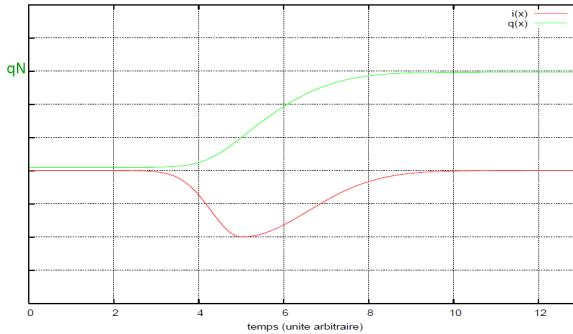


FIGURE A.3 – Évolution du courant et de la charge sur les électrodes [95].

## Électronique d'acquisition simplifiée

Le courant en sortie du détecteur extrêmement faible ( $\approx$  nA), n'est pas directement exploité. Le signal est amplifié et traité par une chaîne d'acquisition électronique complexe. La chaîne d'acquisition est composée d'un préamplificateur, d'un amplificateur et d'un analyseur multicanal. Le fonctionnement du détecteur et de sa chaîne d'acquisition peut être assimilé au schéma simplifié électrique de la figure A.4.

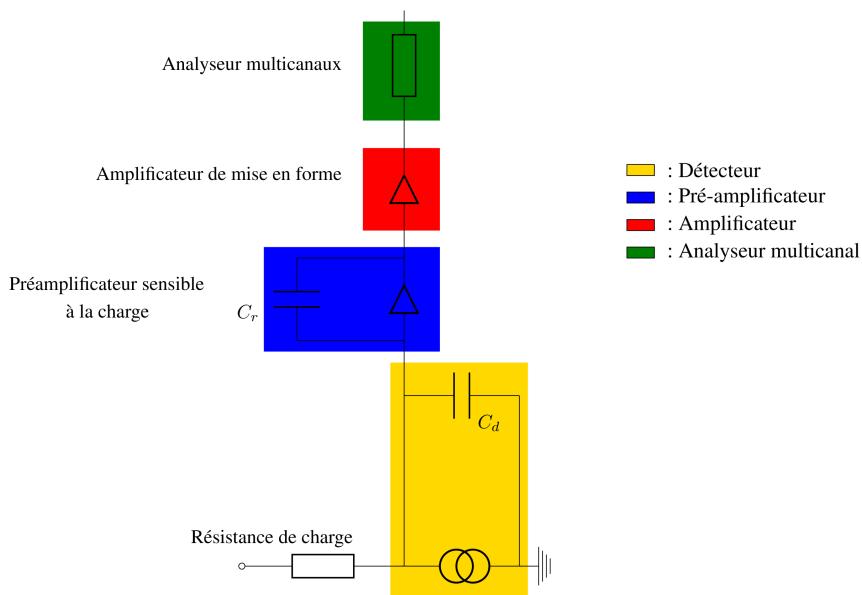


FIGURE A.4 – Schéma électrique simplifié d'un détecteur semi-conducteur et de sa chaîne d'acquisition électronique [26].

Le *pré-amplificateur*, juxtaposé au détecteur, transforme le courant en une tension par l'intermédiaire d'une capacité  $C_r$ . L'impulsion de charge est alors transformée en impulsion de tension, de sortie :

$$V_S = \frac{Q}{C_r} \quad (\text{A.2})$$

Un signal de référence stable, appelé *pulse*, d'impulsion connue et de forme proche est envoyé au pré-amplificateur pour vérifier la stabilité de la chaîne d'acquisition.

Après cette préamplification, l'*amplificateur* produit un signal de quelques volts, proportionnel à l'amplitude du signal d'entrée (figure : A.5).

Ce signal analogique est ensuite analysé par un *convertisseur analogique digital* (ADC) et un *analyseur multi-canal* (MCA). L'amplitude du signal, qui est donc proportionnelle à l'énergie du photon X déposée dans le détecteur, est classée dans un intervalle d'énergie de quelques eV appelé *canal*. Des photons incidents avec des énergies différentes sont alors classés dans différents canaux. Cet ADC-MCA génère un signal numérique vers un ordinateur. Les événements par canal sont alors accumulés, dénombrés et représentés sous forme d'histogramme. Le spectre X mesuré au moyen d'un logiciel est alors *discriminé* en énergie et en intensité. La figure A.5 résume l'évolution du signal dans la chaîne d'acquisition électronique.

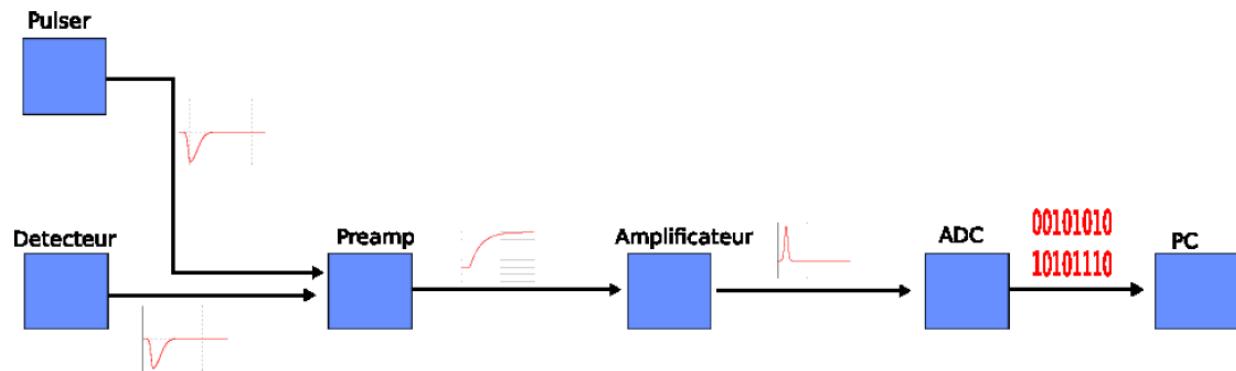


FIGURE A.5 – Évolution du signal dans la chaîne d'acquisition électronique du détecteur X [95].

# Annexe B

## Schéma de désintégration

### I Schéma de désintégration de l'uranium

#### Uranium 238

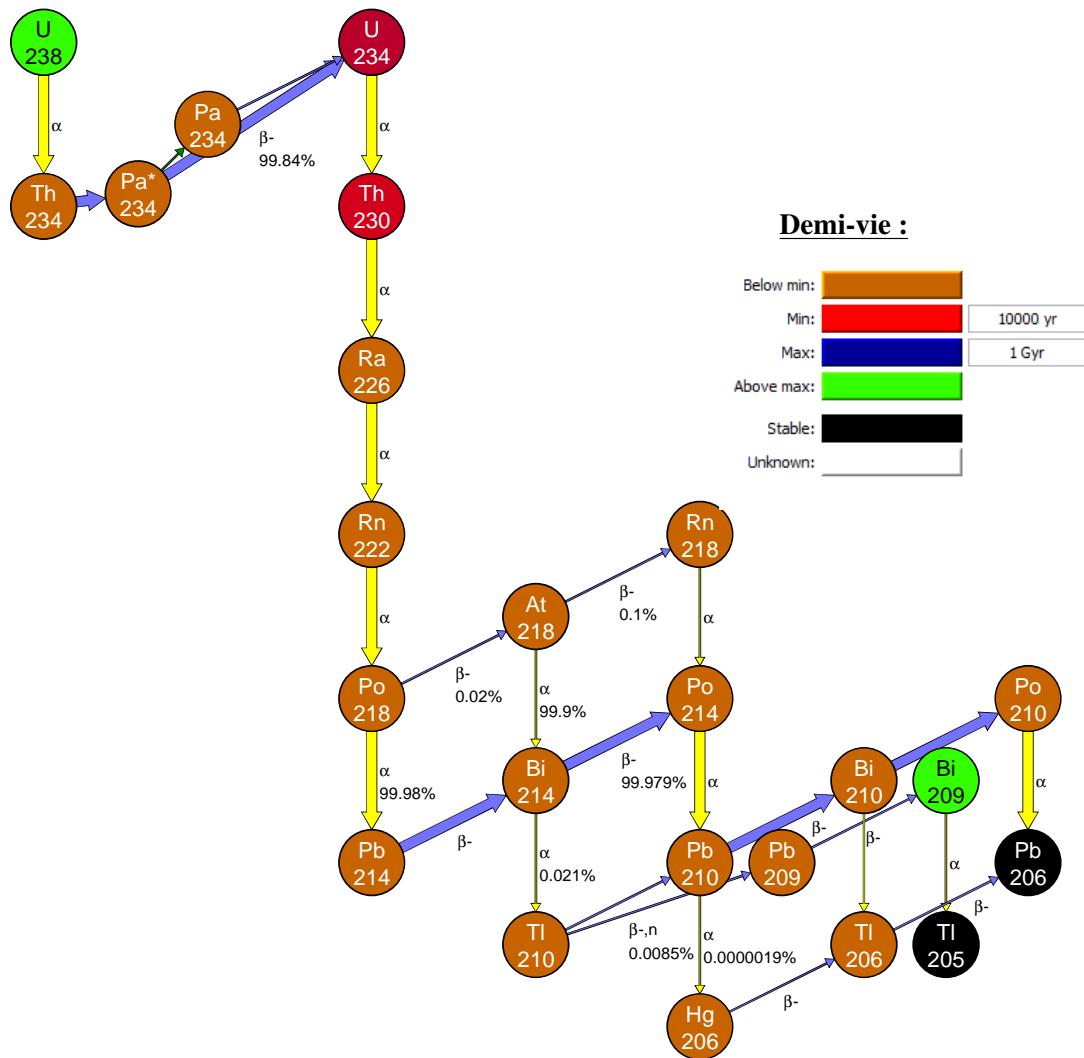


FIGURE B.1 – Schéma de désintégration de l'uranium 238 [7].

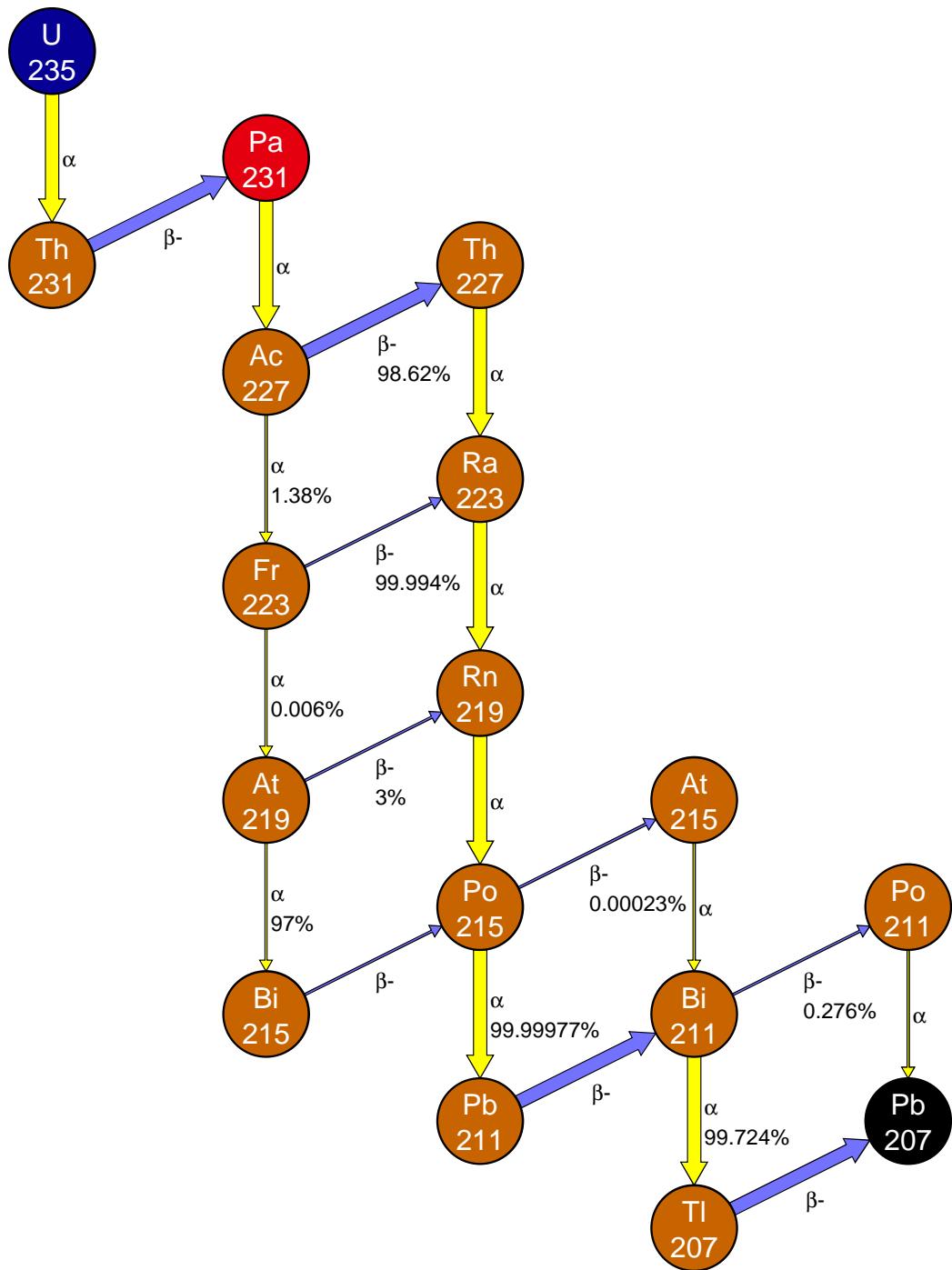
**Uranium 235**

FIGURE B.2 – Schéma de désintégration de l'uranium 235 [7].

## II Schéma de désintégration du plutonium

### Plutonium 238

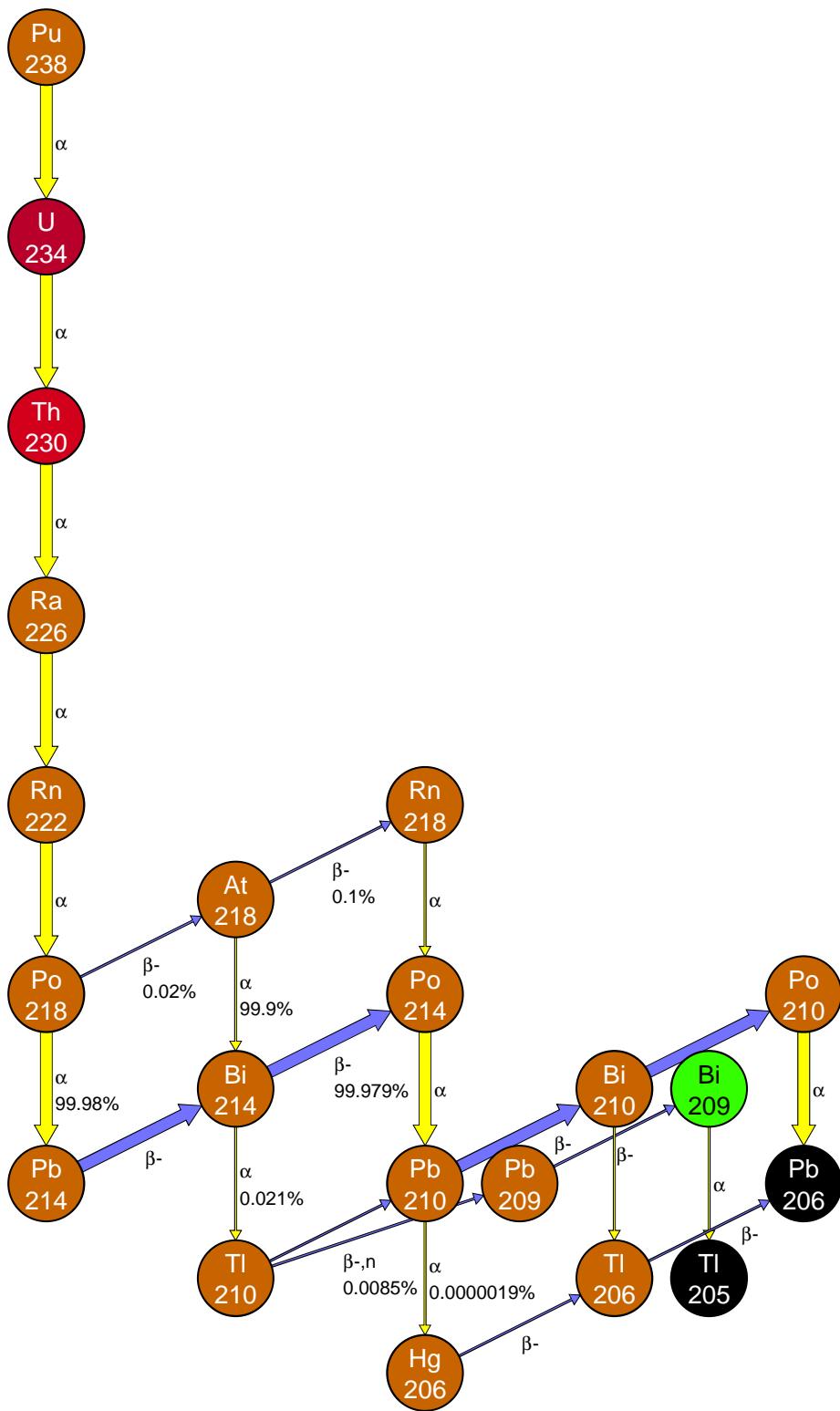


FIGURE B.3 – Schéma de désintégration du plutonium 238 [7].

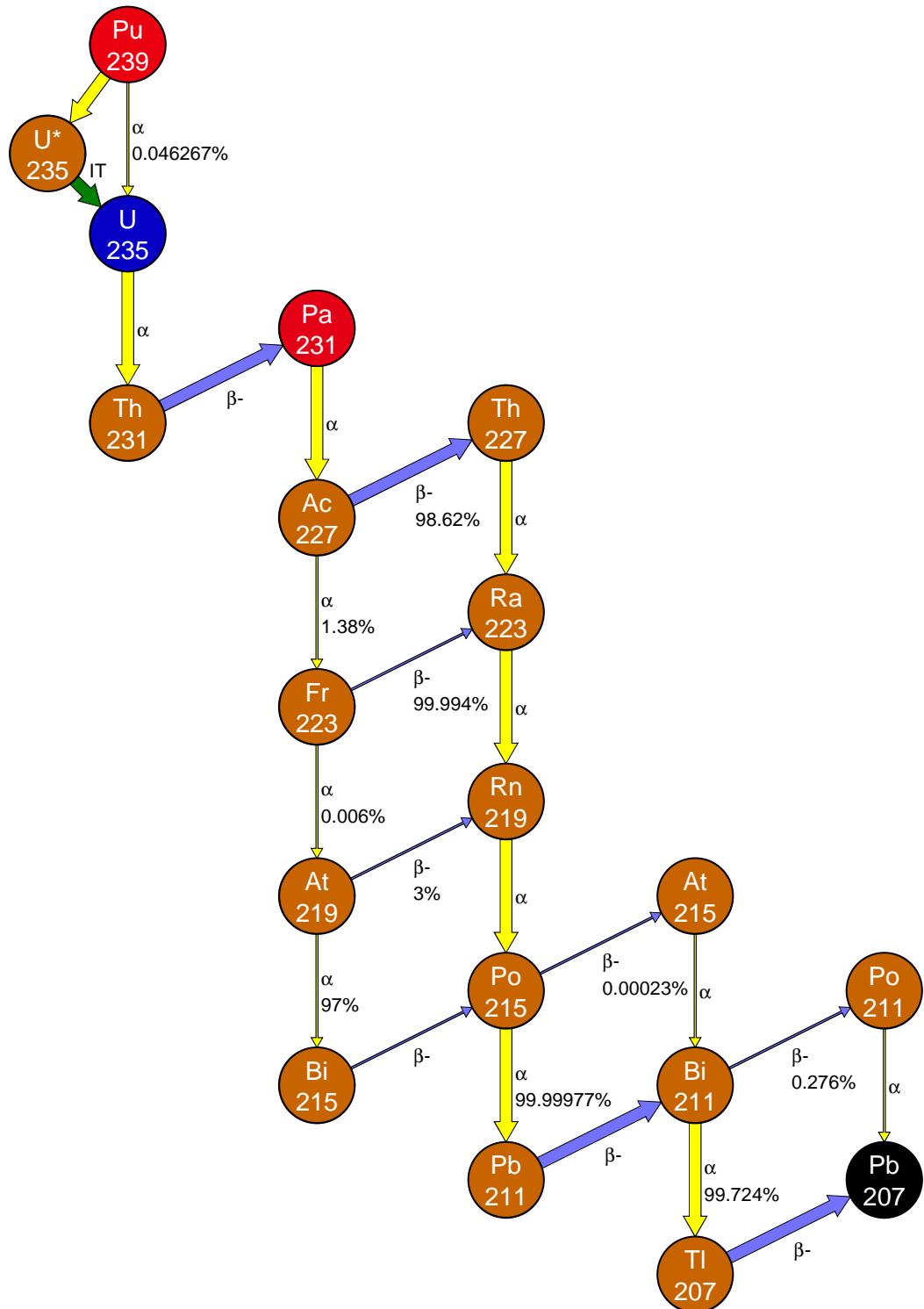
**Plutonium 239**

FIGURE B.4 – Schéma de désintégration du plutonium 239 [7].

### Plutonium 240

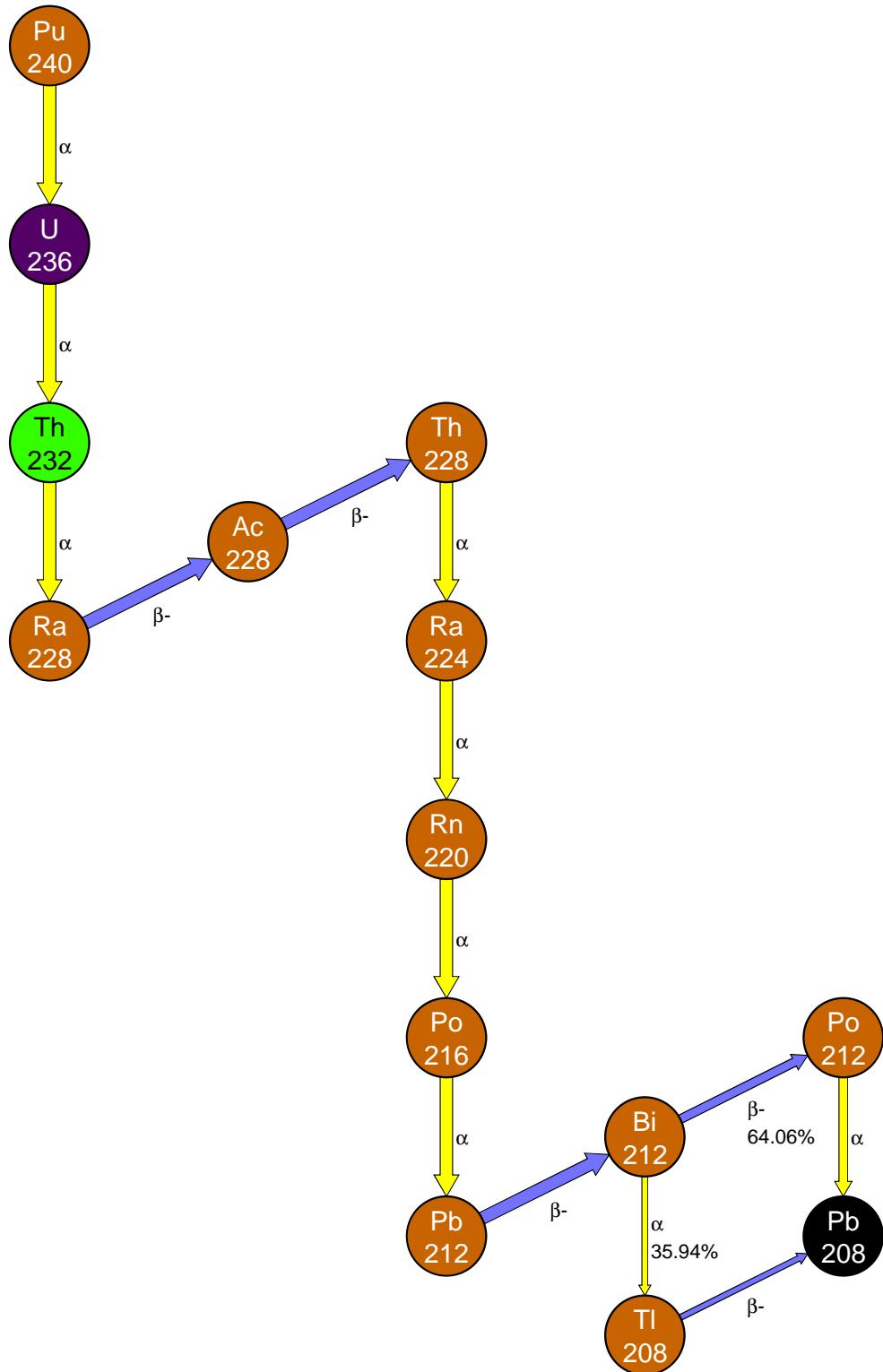


FIGURE B.5 – Schéma de désintégration du plutonium 240 [7].

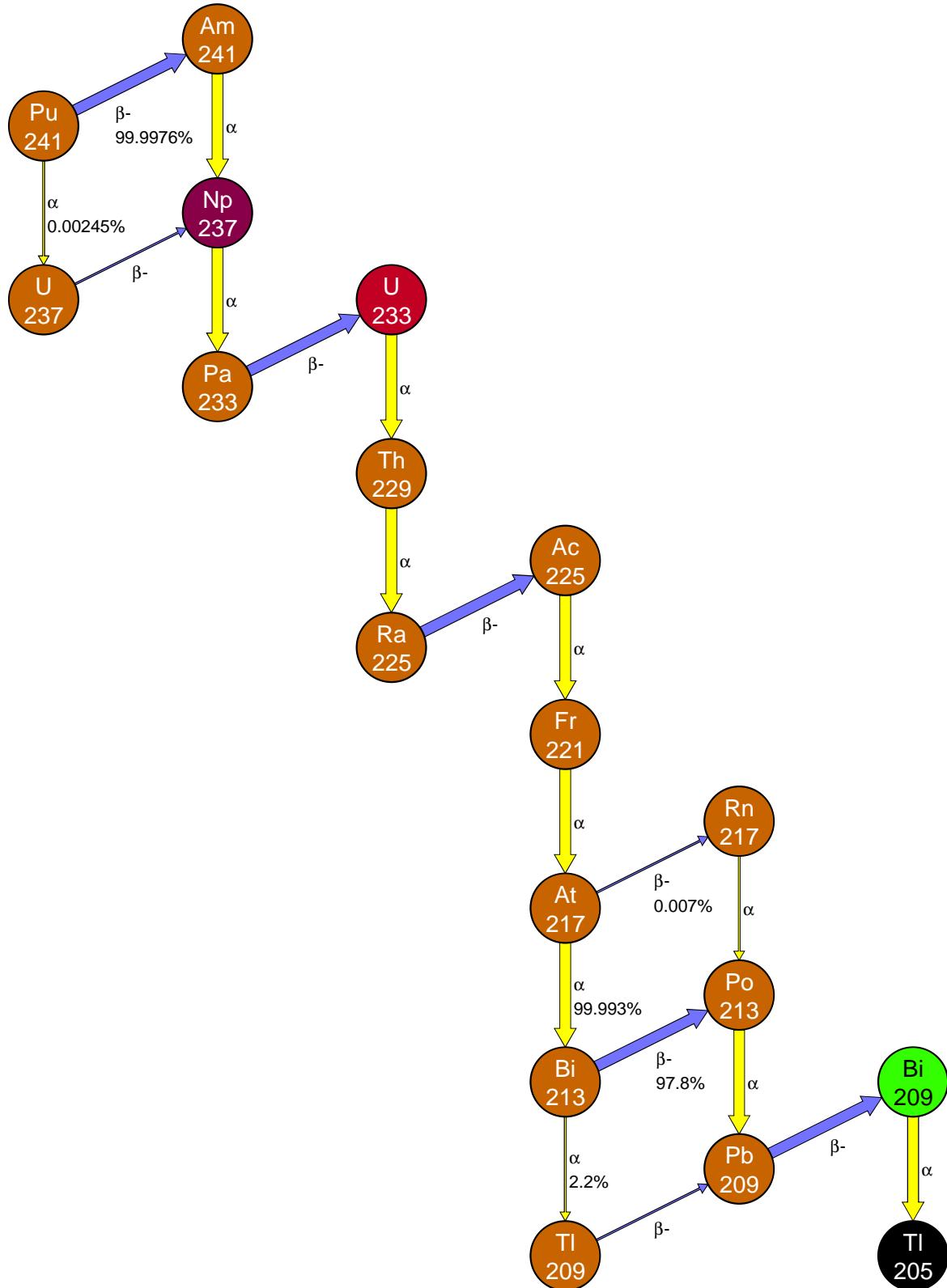
**Plutonium 241**

FIGURE B.6 – Schéma de désintégration du plutonium 241 [7].

### Plutonium 242

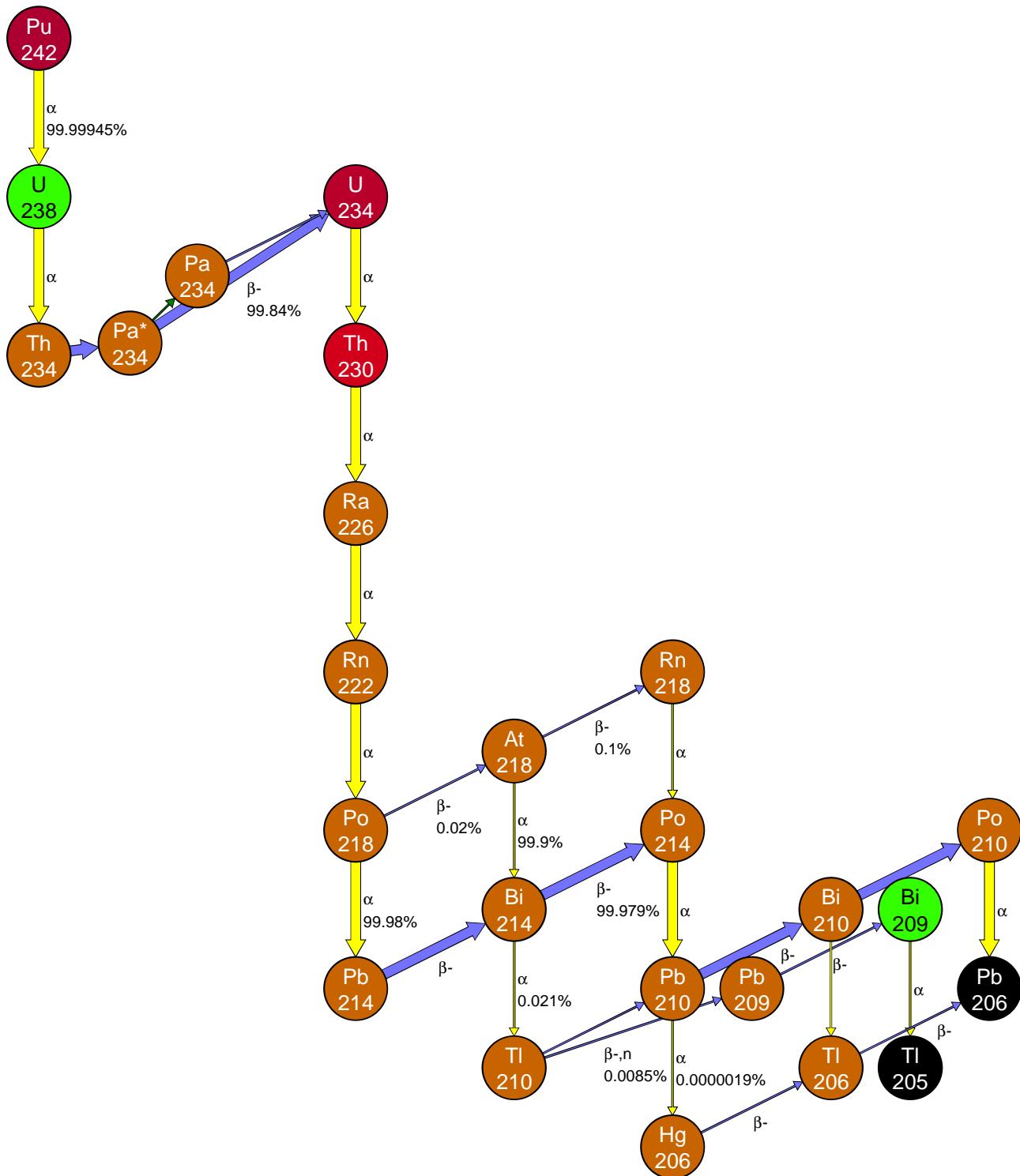


FIGURE B.7 – Schéma de désintégration du plutonium 242 [7].



# Analyse des échantillons thallium sous double enveloppe plastique

Ces analyses ont pour but de sélectionner l'enveloppe plastique la plus adaptée, estimer la limite de détection de l'élément thallium sous double enveloppe plastique et s'assurer que les éléments sont quantifiables sous une double enveloppe plastique.

## I Enveloppe plastique de confinement à disposition

Nous avons à notre disposition différentes enveloppes plastiques : le PVC d'épaisseur 0,3 mm ou l'EVA/EBA également d'épaisseur 0,3 mm.

Moins utilisée, l'enveloppe EVA/EBA est un film transparent copolymère, de butyl acrylate (EBA) et d'acétate de vinyle (EVA) à 24 %, transformé par extrusion. Cette enveloppe légère (densité entre 0,92 et 0,94 g.cm<sup>-3</sup>) présente une bonne résistance aux acides forts et ne contient ni chlore, ni halogène, ni phosphore. Cette enveloppe présente en revanche un coefficient de dureté élevé de 85, rendant délicates l'entrée et la sortie d'objets d'une boîte à gants.

## II Sélection de la double enveloppe plastique

Un échantillon de thallium à 10 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 2 % est analysé sous double enveloppe PVC puis sous double enveloppe EVA/EBA au moyen de la configuration 3 (figure : C.1). Le générateur X est positionné à 40 mm et le détecteur SDD est positionné à 2 mm. Ne pouvant pas être seulement maintenu par le support échantillon habituel, l'échantillon sous double enveloppe est maintenu et positionné, de manière rudimentaire, avec du scotch et des élastiques.

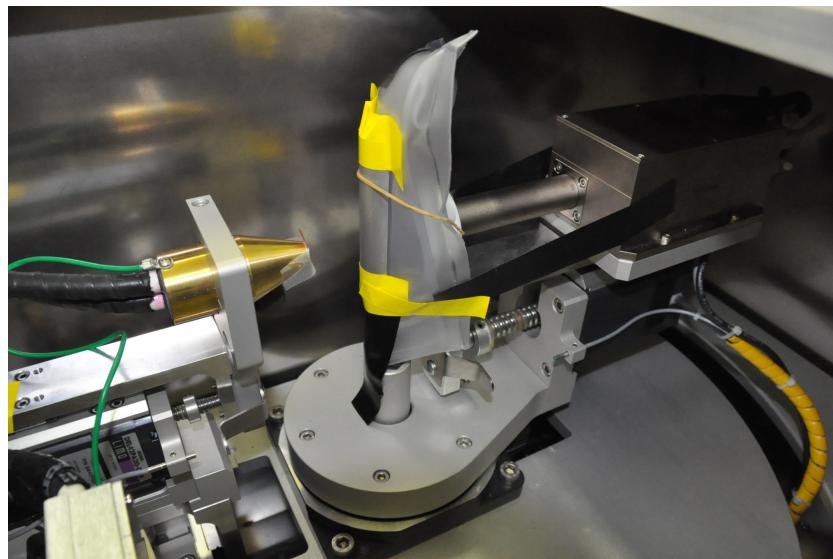


FIGURE C.1 – Échantillon de thallium sous double enveloppe plastique.

Les pics L de fluorescence X de thallium et de diffusion sont visibles lors d'une analyse de 300 secondes quelle que soit la double enveloppe plastique (figure : C.2). L'intensité du pic  $\text{Ti-L}_\alpha$  diminue respectivement de l'ordre de 28 % avec l'EVA/EBA et de l'ordre de 89 % avec une double enveloppe PVC par rapport à un échantillon sans enveloppe (tableau : C.1). Les pics de fluorescence X sont donc fortement absorbés par les enveloppes plastiques. Ils restent toutefois plus intenses avec une double enveloppe EVA/EBA par rapport à une double enveloppe PVC. Le pic Compton et les pics parasites sont en outre plus intenses avec une double enveloppe EVA/EBA que sans enveloppe plastique.

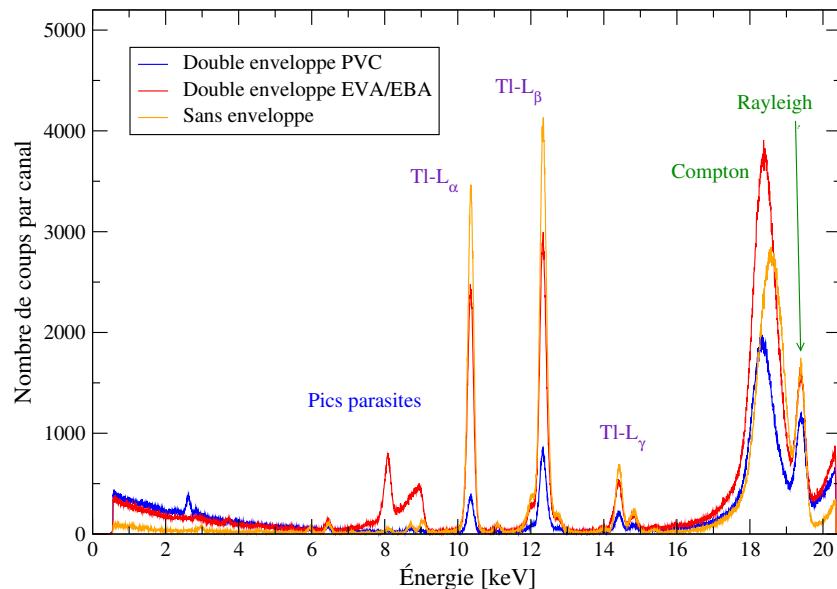


FIGURE C.2 – Spectres XRF de 300 secondes d'une solution de thallium à 10 g/L en fonction de la double enveloppe plastique.

| Solution Tl à 10 g/L   | Pic Tl-L <sub>α</sub><br>[Nombre de coups] | Diminution en intensité [%] |
|------------------------|--|-----------------------------|
| Sans double protection | 136770                                     |                             |
| Double EVA/EBA         | 98398                                      | 28                          |
| Double PVC             | 14221                                      | 89                          |

Tableau C.1 – Intensité du pic Tl-L<sub>α</sub> en fonction de la double enveloppe plastique.

Comme l'intensité des pics de fluorescence diminue moins et que l'intensité Compton augmente plus que sans enveloppe plastique, nous utiliserons donc une double enveloppe EVA/EBA pour confiner la matière nucléaire.

### III Limite de détection du thallium en présence d'une double enveloppe EVA/EBA

Maintenant que nous nous sommes assurés de la présence des pics L et des pics de diffusion avec une solution de thallium en forte concentration, la limite de détection de l'élément thallium va être estimée. Nous préparons ainsi une solution de thallium à 0,1 g/L dans une matrice HNO<sub>3</sub> à 2 % sous une double enveloppe EVA/EBA.

Comme le montre la figure C.3, les pics L de fluorescence X et les pics de diffusion sont présents sur le spectre de fluorescence X.

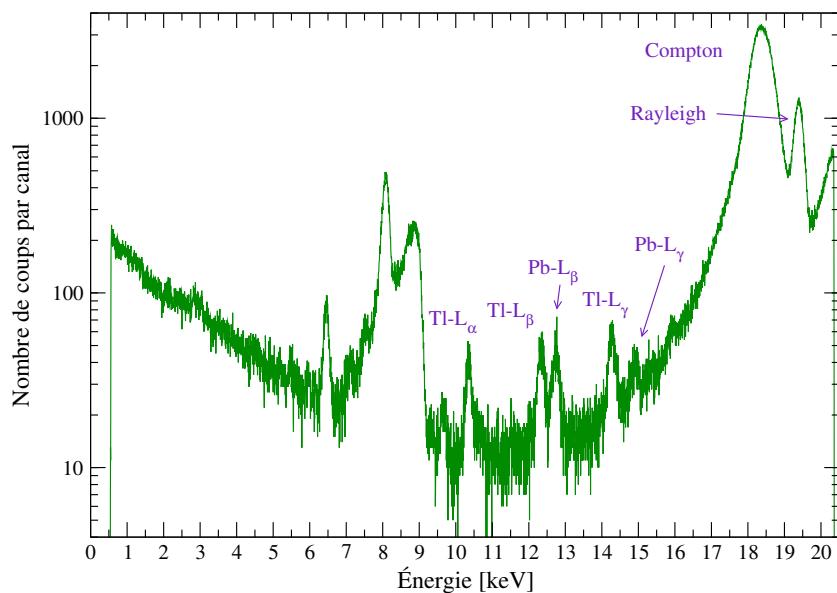


FIGURE C.3 – Spectre XRF d'une solution de thallium à 0,1 g/L sous une double enveloppe EVA/EBA.

La limite de détection du thallium est donc inférieure à 0,1 g/L même en présence d'une double enveloppe plastique EVA/EBA. La présence des pics L du plomb est également constatée dans cette configuration puisque l'épaisseur de la protection en aluminium est insuffisante (0,7 mm) (cf chapitre 4).

Nous pouvons alors procéder à la quantification de l'élément thallium sous double enveloppe EVA/EBA entre 0,1 g/L et 10 g/L.

## IV Quantification de l'élément thallium sous double enveloppe EVA/EBA

Trois solutions de thallium à 10 g/L, 1 g/L et 0,1 g/L sous double enveloppe EVA/EBA sont analysées pour établir la droite d'étalonnage. En l'absence de correction d'effet de matrice, l'intensité du pic L du thallium n'est pas proportionnelle à la concentration et révèle la présence d'effets d'auto-atténuation. Après correction des effets de matrice par le pic Compton, le rapport des intensités  $I_{Tl-L_\alpha}/I_{Compton}$  est proportionnel à la concentration de l'élément thallium (figure : C.4). L'élément thallium est donc quantifiable entre 0,1 et 10 g/L quand l'échantillon est sous double enveloppe EVA/EBA.

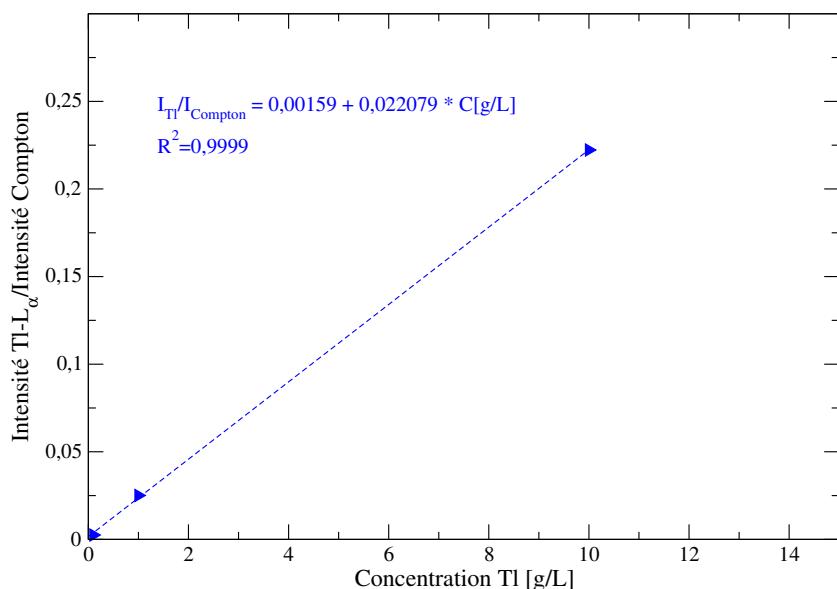


FIGURE C.4 – Droite d'étalonnage de l'élément thallium établie avec des échantillons sous double enveloppe EVA/EBA.

Grâce à ces trois vérifications, l'analyse des éléments uranium et plutonium sous double enveloppe EVA/EBA peut être désormais envisagée à partir de 0,1 g/L.

# Table des figures

|      |   |       |
|------|---|-------|
| 1    | Stratégie mise en place pour développer un spectromètre de fluorescence X-L, destiné à analyser des solutions d'uranium, de plutonium et d'américium en milieu acide. . . . . | xviii |
| 1.1  | Portrait de W.C. Röntgen . . . . .  | 3     |
| 1.2  | Processus d'interaction entre deux particules . . . . .   | 4     |
| 1.3  | Interaction électron-matière . . . . .  | 5     |
| 1.4  | Sections efficaces d'interaction des électrons avec l'élément argent . . . . .  | 6     |
| 1.5  | Interaction photon-matière . . . . .  | 7     |
| 1.6  | Sections efficaces d'interaction des photons avec l'élément mercure . . . . .   | 7     |
| 1.7  | Processus de relaxation . . . . .   | 8     |
| 1.8  | Probabilités de transitions radiatives et non radiatives vers la couche K . . . . .   | 8     |
| 1.9  | Spectromètre dispersif en longueur d'onde - WDXRF . . . . .   | 10    |
| 1.10 | Spectromètre dispersif en énergie - EDXRF [9]. . . . .  | 11    |
| 1.11 | Spectre de fluorescence X d'une solution de thorium et d'uranium [2]. . . . .   | 11    |
| 1.12 | Spectromètre à réflexion totale - TXRF . . . . .  | 12    |
| 1.13 | K-edge/K X-ray fluorescence densitometer . . . . .  | 12    |
| 1.14 | Schéma d'un tube à rayons X à cathode chaude à fenêtre latérale. . . . .  | 15    |
| 1.15 | Spectre typique émis par un générateur X avec une anticathode en tungstène (W) à différentes tensions d'accélération . . . . .  | 16    |
| 1.16 | Schéma d'un tube à anode tournante. . . . .   | 16    |
| 1.17 | Traîne de gauche. . . . .   | 18    |
| 1.18 | Pic d'échappement. . . . .  | 18    |
| 1.19 | Pic de fluorescence X avec un profil de Voigt. . . . .  | 18    |
| 1.20 | Détecteur SDD ( <i>silicon drift detector</i> ) . . . . .   | 19    |
| 1.21 | Rendement de détection d'un détecteur SDD . . . . .   | 19    |
| 1.22 | Domaine de concentration des éléments d'intérêt pris dans cette thèse . . . . .   | 21    |
| 1.23 | Limite de détection du plutonium dans du MOX en fonction du temps d'acquisition par fluorescence X-K . . . . .  | 22    |
| 1.24 | Intensité du pic de fluorescence U-K <sub>α</sub> en fonction de la concentration en uranium . . . . .  | 24    |
| 1.25 | Intensité du pic de fluorescence U-L <sub>α</sub> en fonction de la concentration en uranium dans diverses matrices liquides . . . . .  | 24    |
| 1.26 | Effet de la concentration de l'uranium sur l'intensité du pic du thorium avec un générateur X . .   | 24    |
| 1.27 | Approximation linéaire - Matrice constante . . . . .  | 26    |
| 1.28 | Correction par le pic Rayleigh - Mesure par transmission . . . . .  | 27    |
| 1.29 | Correction par le pic Compton - Mesure par réflexion . . . . .  | 28    |
| 1.30 | Comparaison des normalisations par les corrections par le pic Compton ( <i>Compt</i> ) et par le pic Rayleigh de l'américium ( <i>Am</i> ) . . . . .                          | 28    |
| 1.31 | Intensité, position et forme du pic Compton en fonction de l'angle source-échantillon-détecteur .   | 29    |
| 1.32 | Limite de la méthode - présence d'effets d'absorption et de renforcement . . . . .  | 30    |
| 1.33 | Analyse par réflexion . . . . .   | 31    |
| 1.34 | Temps nécessaire pour analyser un échantillon. . . . .  | 35    |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.35 | Comparaison des domaines analytiques entre le spectromètre FXL de La Hague et le spectromètre FXL souhaité au CEA Valduc . . . . .  | 36 |
| 1.36 | Schéma d'une cellule d'analyse en ligne réalisée par le CEA Saclay . . . . .  | 38 |
| 1.37 | Rapport de l'intensité de la raie $K_{\beta}$ du néodyme sur l'intensité Compton en fonction du débit dans la cellule de mesure au cours du temps . . . . .                             | 39 |
| 1.38 | Présence d'effets de mémoire . . . . .  | 39 |
| 1.39 | Réponse à un front de concentration d'uranium . . . . .   | 40 |
| 1.40 | Corrélation des profils de concentration modélisés par le logiciel ESRECE avec les mesures en ligne . . . . .   | 40 |
| 1.41 | Spectre $\gamma$ du plutonium . . . . .   | 41 |
| 1.42 | Intensité des raies X et $\gamma$ émis par le plutonium 239 . . . . .   | 43 |
| 1.43 | Spectres passif et actif d'un échantillon d'uranium à 2,5 g/L et de plutonium à 1 g/L excité par une source de $^{133}\text{Ba}$ de faible activité $3,7 \cdot 10^8$ Bq . . . . .       | 45 |
| 1.44 | Spectres passif et actif d'un échantillon d'uranium à 2,5 g/L et de plutonium à 1 g/L excité par une source $^{192}\text{Ir}$ de haute activité $3,7 \cdot 10^{11}$ Bq . . . . .        | 46 |
| 1.45 | Analyse de l'américium en ligne par spectrométrie EDXRF et hors ligne par spectrométrie gamma   | 47 |
| 2.1  | Configuration du spectromètre de fluorescence X-L de l'étude préliminaire . . . . .   | 51 |
| 2.2  | Schéma du collimateur et du filtre en sortie du générateur X . . . . .  | 52 |
| 2.3  | Générateur X Moxtek Magnum 50 kV avec une anticathode en argent . . . . .   | 53 |
| 2.4  | Boîtier de contrôle : MOXTEK FTC-200 Controller . . . . .   | 53 |
| 2.5  | Spectre XRF d'un échantillon de manganèse utilisé par le fabricant KeteK pour déterminer le rapport signal sur bruit (S/B) et le rapport signal sur traine (S/T) du détecteur . . . . . | 54 |
| 2.6  | Détecteur à rayons X de $7 \text{ mm}^2$ de type SDD sans fenêtre en beryllium . . . . .  | 54 |
| 2.7  | Détecteur très compact : pré-amplificateur et amplificateur intégrés . . . . .  | 54 |
| 2.8  | Spectromètre dans une enceinte plombée . . . . .  | 55 |
| 2.9  | Spectre de Fluorescence X, acquis par un détecteur dispersif en énergie, pour une solution de thallium à 1 g/L dans la configuration ci-dessus . . . . .                                | 57 |
| 2.10 | Étalonnage en énergie du détecteur . . . . .  | 57 |
| 2.11 | Largeur à mi-hauteur d'un pic de fluorescence en fonction de l'énergie . . . . .  | 58 |
| 2.12 | Spectres X acquis durant 300 secondes d'une solution de cuivre à 50 mg/L dans une matrice $\text{HNO}_3$ à 2% et d'une solution $\text{HNO}_3$ à 2% . . . . .                           | 59 |
| 2.13 | Spectres de fluorescence X en fonction de la concentration en thallium . . . . .  | 60 |
| 2.14 | Présence d'effets de matrice d'auto-atténuation . . . . .   | 60 |
| 2.15 | Géométrie pour mesurer l'angle d'émission du générateur X . . . . .   | 61 |
| 2.16 | Nombre de coups par seconde du spectre XRF en fonction de la position angulaire du détecteur . . . . .  | 61 |
| 2.17 | Présence des pics parasites de chrome, fer, cuivre, zinc, titane . . . avec un cône en acier pour une solution de thallium à 10 g/L en fonction de la position du détecteur . . . . .   | 62 |
| 2.18 | Spectre de fluorescence X en fonction du matériau accolé à la paroi du caisson de protection . . . . .  | 63 |
| 2.19 | Spectre XRF d'une solution de manganèse à 1 g/L obtenu sans filtre et avec un collimateur de 0,7 mm en fonction du cône employé . . . . .   | 63 |
| 2.20 | Spectres XRF d'une solution de manganèse à 1 g/L dans une matrice $\text{HNO}_3$ à 2% en fonction de la position angulaire du détecteur . . . . .                                       | 64 |
| 2.21 | Spectres XRF d'une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice $\text{HNO}_3$ à 2% en fonction du filtre en sortie du générateur X . . . . .  | 64 |
| 3.1  | Trajectoire d'une particule simulée . . . . .   | 71 |
| 3.2  | Changement angulaire de la particule après interaction . . . . .  | 72 |
| 3.3  | Schéma du générateur X MOXTEK modélisé . . . . .  | 76 |
| 3.4  | Schéma simplifié du générateur X . . . . .  | 77 |
| 3.5  | Modélisation du spectre du tube X . . . . .   | 78 |

## TABLE DES FIGURES

---

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 3.6  | Zoom sur les pics Ag-K du spectre X du tube . . . . .   | 78  |
| 3.7  | Spectre X émis par le générateur X en fonction de la pression intérieure avec une coupure énergétique à 5 keV . . . . .   | 79  |
| 3.8  | Configuration expérimentale du spectromètre, vue de dessus. . . . .   | 80  |
| 3.9  | Comparaison des spectres théoriques obtenus avec PENELOPE et expérimentaux d'une solution de Hg à 0,25 g/L, Tl à 0,25 g/L, Pb à 0,25 g/L et Bi à 0,25 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 10%. . . . .  | 80  |
| 3.10 | Mesure du rayonnement de fluorescence X et de diffusion aux angles de 45°, 90° et 135°. . . . .   | 81  |
| 3.11 | Spectres XRF d'une solution de fer à 10 g/L, de mercure à 10 g/L, de thallium à 10 g/L, de plomb à 10 g/L et de bismuth à 10 g/L dans une solution HNO <sub>3</sub> à 10 % en fonction de l'angle de détection pour un spectre incident monochromatique Ag-K <sub>α</sub> . . . . . | 82  |
| 3.12 | Spectres XRF d'une solution de fer à 10 g/L, de mercure à 10 g/L, de thallium à 10 g/L, de plumb à 10 g/L et de bismuth à 10 g/L dans une solution HNO <sub>3</sub> à 10 % en fonction de l'angle de détection pour un spectre incident polychromatique . . . . .                   | 83  |
| 3.13 | Configuration géométrique prise lors de l'étude des effets de matrice. . . . .  | 83  |
| 3.14 | Intensité d'un pic de fluorescence en fonction de l'épaisseur d'échantillon. . . . .  | 84  |
| 3.15 | Concentration $C_i$ en fonction de l'intensité du pic L <sub>α</sub> dans une matrice HNO <sub>3</sub> , 5.10 <sup>8</sup> histoires modélisées pour chaque échantillon. . . . .  | 84  |
| 3.16 | Concentration $C_i$ en fonction de l'intensité du pic L <sub>α</sub> dans une matrice HF, 5.10 <sup>8</sup> histoires modélisées pour chaque échantillon. . . . .   | 85  |
| 3.17 | Incertitude des pics d'un spectre XRF d'une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans HNO <sub>3</sub> à 10 %. . . . .   | 86  |
| 3.18 | Intensité du pic Compton en fonction du coefficient d'absorption de la solution. . . . .  | 87  |
| 3.19 | Courbe d'étalonnage pour les éléments Hg, Tl, Pb et Bi présents dans une matrice HNO <sub>3</sub> et HF entre 0 et 60 % - Fraction massique en fonction de I <sub>i</sub> /I <sub>Compton</sub> . . . . .   | 87  |
| 3.20 | Spectre de fluorescence X modélisé d'une solution avec des éléments en fortes concentrations relatives : solution composée de Hg à 0,05 g/L, de Tl à 0,05 g/L, de Pb à 10 g/L et de Bi à 0,05 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 10 %. . . . .                                 | 88  |
| 3.21 | Droite d'étalonnage pour les éléments Hg, Tl, Pb et Bi dans une matrice d'acide HNO <sub>3</sub> ou HF entre 0 et 60 % - Fraction massique en fonction de C <sub>FA</sub> × I <sub>Rayleigh</sub> /I <sub>Compton</sub> . . . . .   | 91  |
| 3.22 | Rapport monochromatique du spectre d'émission du générateur X - acquisition sur 160 canaux. . . . .   | 94  |
| 3.23 | Évolution du rapport monochromatique en fonction de l'épaisseur du filtre. . . . .  | 95  |
| 3.24 | Évolution du spectre X émis, acquis sur 160 canaux, sans filtre et aux épaisseurs optimales des filtres : Al, Ag et Ru. . . . .   | 96  |
| 3.25 | Spectromètre X employant un filtre $\beta$ . . . . .  | 97  |
| 3.26 | Spectres XRF d'une solution de Hg à 0,05 g/L, Tl à 0,05 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 0,05 g/L dans HNO <sub>3</sub> 10% avec un rayonnement incident filtré par un filtre en argent de 100 μm en fonction de la position angulaire du détecteur. . . . .                                | 97  |
| 3.27 | Spectres XRF d'une solution de Hg à 0,05 g/L, Tl à 0,05 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 0,05 g/L dans HNO <sub>3</sub> 10% avec un rayonnement incident filtré par un filtre en ruthénium de 100 μm en fonction de la position angulaire du détecteur. . . . .                             | 98  |
| 3.28 | Absence du pic Compton pour un détecteur à 45° . . . . .  | 99  |
| 3.29 | Absence du pic Compton pour un détecteur à 90° . . . . .  | 99  |
| 3.30 | Construction de la configuration 1 affinée. . . . .   | 100 |
| 3.31 | Dispositif pour évaluer le rapport monochromatique de la cible en ruthénium. . . . .  | 101 |
| 3.32 | Spectres X normalisés émis par une cible secondaire. . . . .  | 101 |
| 3.33 | Spectromètre X avec une cible secondaire en sortie du générateur X . . . . .  | 102 |
| 3.34 | Spectres XRF d'une solution de mercure à 10 g/L, de thallium à 10 g/L, de plomb à 10 g/L et de bismuth à 10 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 10% en fonction de l'orientation angulaire de la cible secondaire. . . . .  | 103 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.35 Spectre XRF d'une solution de Hg à 10 g/L, de Tl à 10 g/L, de Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 10% en fonction de l'épaisseur de la paroi en polyéthylène de l'échantillon avec une cible Ru à 20°, 5.10 <sup>8</sup> histoires modélisées. . . . .  | 104 |
| 3.36 Intensité des pics Hg-L <sub>α</sub> et Compton obtenue pour une solution de Hg à 10 g/L, de Tl à 10 g/L, de Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 10% en fonction de la nature et de l'épaisseur de la paroi du flacon, avec un cible Ru orientée à 20°, 5.10 <sup>8</sup> histoires modélisées. . . . . | 104 |
| 3.37 Spectres XRF en fonction de l'épaisseur de la cible secondaire en ruthénium . . . . .   | 105 |
| 3.38 Intensités des pics de fluorescence en fonction du déplacement de l'ensemble générateur X-cible secondaire selon l'axe Y. . . . .   | 106 |
| 3.39 Efficacité de détection géométrique de la cible secondaire en fonction du diamètre du collimateur en sortie du générateur X . . . . .   | 107 |
| 3.40 Efficacité de détection géométrique du détecteur en fonction du diamètre du collimateur en sortie du générateur X . . . . .   | 107 |
| 3.41 Spectromètre X avec cible secondaire juxtaposée autour du détecteur . . . . .   | 108 |
| 3.42 Spectre XRF obtenu avec la configuration 3 d'une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 10 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 10%, 1.10 <sup>9</sup> histoires de photons modélisées. . . . .   | 109 |
| 3.43 Spectres XRF d'une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 10 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 10 % en fonction de la position du détecteur "a", position de la source maintenue à 2 cm, 1.10 <sup>9</sup> histoires de photons modélisées. . . . .  | 110 |
| 3.44 Spectres XRF d'une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 10 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 10 % en fonction de la position de la source "b", position du détecteur maintenue à 0,7 cm, 1.10 <sup>9</sup> histoires de photons modélisées. . . . .  | 111 |
| 3.45 Spectres XRF d'une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et Bi à 10 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 10 % en fonction du diamètre de l'ouverture de la cible, 1.10 <sup>9</sup> histoires de photons modélisées. . . . .   | 111 |
| 3.46 Distribution de l'énergie absorbée exprimée eV/g au sein du spectromètre (plan z=0 cm) . . . . .  | 112 |
| 3.47 Configuration 2 avec une cible en ruthénium en sortie du générateur X. . . . .  | 114 |
| 3.48 Configuration 3 avec une cible en ruthénium juxtaposée autour du détecteur. . . . .   | 114 |
| 3.49 Intensité des pics L <sub>α</sub> des éléments thallium et bismuth en fonction de leur concentration. . . . .   | 115 |
| 3.50 Droites d'étalonnage obtenues par simulation numérique pour les éléments thallium et bismuth après correction des effets de matrice par la méthode du pic Compton. . . . .  | 116 |
| <br>4.1 Configuration 1. . . . .   | 117 |
| 4.2 Configuration 2. . . . .   | 117 |
| 4.3 Configuration 3. . . . .   | 117 |
| 4.4 Configuration 1 avec un filtre en molybdène. . . . .   | 120 |
| 4.5 Position angulaire maximale du prototype. . . . .  | 120 |
| 4.6 Spectre X obtenu expérimentalement pour une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 2% avec un filtre en molybdène de 100 µm, un collimateur en étain de 700 µm et un détecteur à 70°. . . . .  | 121 |
| 4.7 Spectres XRF de 500 secondes d'une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 2% en fonction de la position angulaire du détecteur. . . . .  | 122 |
| 4.8 Spectres X normalisés d'une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 2% en fonction du diamètre du collimateur. . . . .  | 123 |
| 4.9 Configuration 1 optimisée expérimentalement. . . . .   | 124 |
| 4.10 Limite de détection du thallium en fonction du temps d'acquisition avec la configuration 1. . . . .   | 125 |
| 4.11 Spectres XRF des solutions de bismuth à différentes concentrations. . . . .   | 126 |
| 4.12 Intensité du pic L <sub>α</sub> en fonction de la concentration pour les éléments thallium et bismuth. . . . .  | 127 |
| 4.13 Droites d'étalonnage des éléments thallium et bismuth obtenues avec la configuration 1 après correction des effets de matrice par le pic Rayleigh. . . . .  | 128 |
| 4.14 Configuration 2 avec une cible secondaire en ruthénium en sortie du générateur X. . . . .   | 130 |

## TABLE DES FIGURES

---

|  |     |
|--|-----|
| 4.15 Configuration 2 vue de dessus. . . . .  | 131 |
| 4.16 Échantillon de la configuration 2 non excité par le rayonnement incident. . . . .   | 132 |
| 4.17 Spectre de fluorescence X d'une solution de thallium à 5 g/L avec un générateur X positionné à droite de la table micrométrique . . . . .   | 133 |
| 4.18 Spectre X d'une solution de thallium à 5 g/L acquis durant 300 secondes, pour différentes distances entre l'échantillon et le détecteur X. . . . .  | 134 |
| 4.19 Spectre X d'une solution de thallium à 5 g/L acquis durant 300 secondes en fonction du diamètre du collimateur. . . . .   | 135 |
| 4.20 Intensité du pic Tl-L <sub>α</sub> en fonction du réglage de la vis micrométrique. . . . .  | 136 |
| 4.21 Rapport signal sur bruit du pic Tl-L <sub>α</sub> en fonction du réglage de la vis micrométrique. . . . .   | 136 |
| 4.22 Spectre X d'une solution de thallium à 5 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> 2-5% acquis durant 300 secondes pour différentes épaisseurs du filtre de cuivre. . . . .   | 137 |
| 4.23 Spectre X d'une solution de thallium à 5 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 2-5% acquis durant 300 secondes pour différentes épaisseurs du filtre d'aluminium. . . . .   | 138 |
| 4.24 Configuration 2 optimisée. . . . .  | 139 |
| 4.25 Spectre X d'une solution de bismuth à 0,05 g/L acquis durant 1000 secondes. . . . .   | 140 |
| 4.26 Fidélité des mesures - répétabilité et reproductibilité. . . . .  | 143 |
| 4.27 Protocole pour mesurer les incertitudes de mesure engendrées par le placement de l'échantillon. . . . .   | 145 |
| 4.28 Intensité du pic Tl-L <sub>α</sub> au cours des acquisitions - Influence de la position de l'échantillon. . . . .   | 145 |
| 4.29 Intensité du pic Compton au cours des acquisitions - Influence de la position de l'échantillon. . . . .   | 145 |
| 4.30 Spectre X d'une solution de bismuth à 0,1 g/L acquis durant 500 secondes, avec ou sans filtre en cuivre de 0,1 mm. . . . .  | 147 |
| 4.31 Intensité du pic Bi-L <sub>α</sub> en fonction de la concentration en bismuth. . . . .  | 147 |
| 4.32 Courbe d'étalonnage linéaire après correction des effets de matrice par le pic Compton. . . . .   | 148 |
| 4.33 Courbe d'étalonnage non linéaire après correction des effets de matrice par le pic Rayleigh. . . . .  | 148 |
| 4.34 Configuration 3 modélisée lors de la sélection de la cible secondaire expérimentale. . . . .  | 150 |
| 4.35 Énergie déposée dans le détecteur en fonction du diamètre de la cible secondaire. . . . .   | 151 |
| 4.36 3 <sup>ème</sup> configuration : Cible secondaire en ruthénium autour de la fenêtre du détecteur. . . . .   | 152 |
| 4.37 Vue de dessus de la protection demi-cylindrique en plomb et en aluminium. . . . .   | 152 |
| 4.38 Cible secondaire avec une ouverture de 15 mm alignée à la fenêtre du détecteur. . . . .   | 152 |
| 4.39 Spectre X obtenu par le spectromètre prototype avec un générateur X positionné à 15 mm de la surface du flacon, pour une solution de thallium à 9,98 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 2-5% durant 300 secondes. . . . .                                    | 154 |
| 4.40 Spectre X avec une coupure énergétique à 5 keV obtenu par le code de simulation <i>Monte-Carlo</i> : PENELOPE 2008 avec un générateur X positionné à 15 mm de la surface du flacon, pour une solution de thallium à 9,98 g/L dans HNO <sub>3</sub> à 10%. . . . . | 154 |
| 4.41 Intensité des pics avec un générateur X maintenu à 20 mm de la surface de l'échantillon en fonction de la position du détecteur. . . . .  | 155 |
| 4.42 Rapport signal sur bruit du pic Tl-L <sub>α</sub> avec un générateur X maintenu à 20 mm de la surface de l'échantillon en fonction de la position du détecteur. . . . .   | 155 |
| 4.43 Intensité des pics avec un détecteur positionné à 3 mm en fonction de la position du générateur X. . . . .  | 156 |
| 4.44 Rapport signal sur bruit du pic Tl-L <sub>α</sub> avec un détecteur positionné à 3 mm en fonction de la position du générateur X. . . . .   | 156 |
| 4.45 Limite de détection du thallium en fonction de la tension d'accélération du générateur X pour une acquisition de 300 secondes. . . . .  | 158 |
| 4.46 Évolution des spectres XRF acquis durant 300 secondes avec une solution de thallium à 0,1 g/L. . . . .  | 159 |
| 4.47 Spectre de fluorescence X d'une solution d'eau ultra-pure de type I. . . . .  | 160 |
| 4.48 Présence maintenue des pics parasites après le changement du générateur X. . . . .  | 161 |
| 4.49 Support métallique de la fenêtre béryllium écranté. . . . .   | 161 |
| 4.50 Diminution des pics parasites avec une cible en molybdène adjointe à une cible en ruthénium. . . . .  | 162 |
| 4.51 Protocole pour mesurer les incertitudes des mesures. . . . .  | 163 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.52 | Évolution de l'intensité du pic Tl-L <sub>α</sub> au cours des acquisitions - Influence de la position de l'échantillon avec un filtre en cuivre. . . . .                  | 163 |
| 4.53 | Évolution de l'intensité du pic Compton au cours des acquisitions - Influence de la position de l'échantillon avec un filtre en cuivre. . . . .                            | 163 |
| 4.54 | Configuration 3 optimisée. . . . .   | 164 |
| 4.55 | Spectres XRF de 300 secondes en fonction de la concentration en bismuth dans une matrice HNO <sub>3</sub> 2-5%. . . . .  | 165 |
| 4.56 | Traine de gauche en fonction de la concentration en bismuth dans une matrice HNO <sub>3</sub> 2-5% . . . . .   | 166 |
| 4.57 | Intensité du pic L <sub>α</sub> de l'élément thallium et bismuth en fonction de leur concentration. . . . .  | 167 |
| 4.58 | Droite d'étalonnage des éléments thallium et bismuth pour MCDWIN . . . . .   | 167 |
| 4.59 | Spectre XRF des trois configurations obtenu avec une solution de thallium à 5 g/L . . . . .  | 169 |
| 5.1  | Spectre de fluorescence X d'une solution de thallium à 9,98 g/L dans HNO <sub>3</sub> à 2-5%. . . . .  | 174 |
| 5.2  | Protocole pour mesurer l'incertitude des mesures engendrée par l'absence du filtre en cuivre. . . . .  | 174 |
| 5.3  | Évolution de l'intensité du pic Ag-L - Influence de la position des instruments. . . . .   | 175 |
| 5.4  | Distribution de l'énergie absorbée au sein du spectromètre . . . . .   | 175 |
| 5.5  | Distance constante entre l'échantillon et le détecteur avec un élastique. . . . .  | 175 |
| 5.6  | Protocole pour mesurer les incertitudes des mesures sans repositionnement des instruments. . . . .   | 176 |
| 5.7  | Intensité du pic Tl-L <sub>α</sub> au cours des acquisitions. . . . .  | 176 |
| 5.8  | Intensité du pic Compton au cours des acquisitions. . . . .  | 176 |
| 5.9  | Position incertaine de l'échantillon dans l'axe vertical . . . . .   | 177 |
| 5.10 | Protocole pour mesurer les incertitudes des mesures. . . . .   | 178 |
| 5.11 | Intensité du pic Tl-L <sub>α</sub> au cours des acquisitions - Influence de la position des instruments. . . . .   | 178 |
| 5.12 | Intensité du pic Compton au cours des acquisitions - Influence de la position des instruments. . . . .   | 178 |
| 5.13 | Protocole pour mesurer les incertitudes de mesures sans repositionnement des instruments. . . . .  | 179 |
| 5.14 | Intensité du pic Tl-L <sub>α</sub> au cours des acquisitions. . . . .  | 179 |
| 5.15 | Intensité du pic Compton au cours des acquisitions. . . . .  | 179 |
| 5.16 | Ajustement obtenu avec COLEGRAM du pic Bi-L <sub>α</sub> par une fonction de Voigt avec traîne d'une solution de bismuth à 20 g/L. . . . .                                 | 183 |
| 5.17 | Ajustement obtenu avec COLEGRAM des pics Compton et Rayleigh par diverses fonctions d'une solution de bismuth à 20 g/L. . . . .  | 183 |
| 5.18 | Protocole pour mesurer l'incertitude du pic L <sub>α</sub> due aux traitements avec COLEGRAM. . . . .  | 185 |
| 5.19 | Droites d'étalonnage obtenues avec COLEGRAM des éléments thallium et bismuth. . . . .  | 186 |
| 5.20 | Spectres XRF de 1000 secondes de solutions biélémentaires de thallium et de bismuth en fonction du rapport des concentrations R=C <sub>Bi</sub> /C <sub>Tl</sub> . . . . . | 187 |
| 5.21 | Déconvolution du spectre de fluorescence X d'une solution thallium à 0,25 g/L et bismuth à 18,75 g/L, soit un rapport C <sub>Bi</sub> /C <sub>Tl</sub> de 75. . . . .      | 187 |
| 5.22 | Spectres XRF de 1000 secondes de solutions biélémentaires de platine et d'or en fonction du rapport des concentrations R=C <sub>Pt</sub> /C <sub>Au</sub> . . . . .        | 189 |
| 5.23 | Protocole pour mesurer les incertitudes des mesures sans repositionnement des instruments. . . . .   | 189 |
| 5.24 | Spectres XRF de solutions de thallium à 5 g/L en fonction de la concentration en acide nitrique. . . . .   | 190 |
| 6.1  | Manipulation de matière nucléaire dans une sorbonne. . . . .   | 193 |
| 6.2  | Boîte à gants pour la manipulation de la matière nucléaire. . . . .  | 193 |
| 6.3  | Échantillon sous double enveloppe plastique. . . . .   | 194 |
| 6.4  | Support échantillon spécifique destiné à l'analyse des échantillons uranium et plutonium. . . . .  | 195 |
| 6.5  | Analyse sous double enveloppe plastique étanche . . . . .  | 196 |
| 6.6  | Protocole pour déterminer l'incertitude engendrée par la double enveloppe EVA/EBA et par le support échantillon spécifique pour les transuraniens. . . . .                 | 197 |
| 6.7  | Configuration du spectromètre utilisée pour l'analyse des échantillons d'uranium appauvri sous une double enveloppe EVA/EBA. . . . .                                       | 199 |

## TABLE DES FIGURES

---

|  |     |
|--|-----|
| 6.8 Spectres actif et passif de 300 secondes d'une solution d'uranium appauvri à 10 g/L sous une double enveloppe EVA/EBA obtenus avec une cible secondaire en ruthénium caractérisée par une ouverture de diamètre 15 mm, avec un filtre en cuivre de 0,1 mm en sortie du générateur X. | 199 |
| 6.9 Spectres XRF acquis durant 1000 secondes en fonction de la concentration en uranium appauvri.  | 201 |
| 6.10 Intensité du pic U-L <sub><math>\alpha_{1,2}</math></sub> en fonction de la concentration en uranium appauvri. . . . .  | 202 |
| 6.11 Droite d'étalonnage obtenue avec MCDWIN pour l'uranium appauvri après correction des effets de matrice par le pic Compton. . . . .  | 203 |
| 6.12 Spectre actif de 300 secondes d'une solution de plutonium à 19,98 g/L avec un filtre en cuivre d'épaisseur 0,1 mm et une ouverture circulaire de diamètre 15 mm au centre de la cible en ruthénium. . . . .   | 205 |
| 6.13 Spectres actif et passif de 300 secondes d'une solution de plutonium à 19,98 g/L avec un filtre en cuivre de 0,1 mm et avec une ouverture circulaire de 15 mm dans la cible en ruthénium. . . . .   | 206 |
| 6.14 Cible de ruthénium avec une ouverture de diamètre 15 mm. . . . .  | 208 |
| 6.15 Cible de ruthénium avec une ouverture de diamètre 5 mm ou 2 mm. . . . .   | 208 |
| 6.16 Spectres actifs de 300 secondes d'une solution de plutonium à 4,995 g/L avec un générateur X réglé à 50 kV et 50 $\mu$ A et un filtre en cuivre de 0,1 mm en fonction du diamètre de l'ouverture de la cible Ru. . . . .  | 209 |
| 6.17 Spectres actif et passif de 300 secondes d'une solution de plutonium à 4,995 g/L avec un filtre Cu de 0,1 mm et une ouverture de 2 mm de la cible Ru en fonction de l'intensité du générateur X réglé à 50 kV. . . . .  | 209 |
| 6.18 Spectres actifs et passifs de 300 secondes d'une solution de plutonium à 19,98 g/L en fonction du diamètre de l'ouverture de la cible secondaire et de l'intensité du générateur X. . . . .   | 210 |
| 6.19 Spectres X d'une solution de plutonium à 0,099 g/L avec une ouverture circulaire de 2 mm au centre de la cible secondaire Ru et un générateur X à 200 $\mu$ A pour une acquisition de 300 secondes.   | 211 |
| 6.20 Spectres X d'une solution de plutonium à 19,98 g/L avec une ouverture circulaire de 2 mm au centre de la cible secondaire Ru et un générateur X à 200 $\mu$ A pour une acquisition de 300 secondes.   | 211 |
| 6.21 Spectres X de 300 secondes après soustraction du spectre passif en fonction de la concentration en plutonium. . . . .   | 212 |
| 6.22 Intensité du pic Pu-L <sub><math>\alpha_{1,2}</math></sub> en fonction de la concentration en plutonium. . . . .  | 213 |
| 6.23 Déconvolution avec COLEGRAM d'un spectre X d'une solution de plutonium à 19,98 g/L . . .  | 214 |
| 6.24 Droite d'étalonnage obtenue avec MCDWIN pour l'élément plutonium après correction des effets de matrice par le pic Compton. . . . .   | 215 |
| 6.25 Comparaison des spectres passifs de 300 secondes d'une solution de plutonium à 19,98 g/L et d'une solution composée d'uranium à 184 mg/L et de plutonium à 15,98 g/L avec une ouverture de diamètre 2 mm dans la cible en ruthénium. . . . .  | 217 |
| 6.26 Spectres de 300 secondes après soustraction des spectres passifs respectifs, obtenus avec un filtre en cuivre en sortie du générateur X et une cible en ruthénium caractérisée par une ouverture centrale de 2 mm de diamètre. . . . .  | 217 |
| 6.27 Spectres X de 1000 secondes après soustraction des spectres passifs respectifs, obtenus avec filtre en cuivre et une cible secondaire caractérisée par une ouverture centrale de 2 mm de diamètre.218   | 218 |
| 6.28 Spectres X de 1000 secondes, d'une solution composée de plutonium et d'uranium respectivement à 15,98 g/L et à 184 mg/L obtenus sans filtre en sortie du générateur X et avec une cible en ruthénium caractérisée par une ouverture centrale de 2 mm de diamètre. . . . .           | 219 |
| 6.29 Spectres X de 1000 secondes, d'une solution composée de plutonium et d'uranium respectivement à 18,38 g/L et à 76 mg/L obtenus sans filtre en sortie du générateur X et avec une cible en ruthénium caractérisée par une ouverture centrale de 2 mm de diamètre. . . . .            | 219 |
| 6.30 Déconvolution d'une portion du spectre d'une solution composée de plutonium à 15,98 g/L et d'uranium à 184 mg/L. . . . .  | 220 |
| 6.31 Rapport de l'intensité du pic décalé "U-L <sub><math>\alpha_{1,2}</math></sub> " /intensité du pic Compton en fonction de la concentration en uranium. . . . .  | 221 |

## TABLE DES FIGURES

---

|   |     |
|---|-----|
| 6.32 Spectres X de 1000 secondes après soustraction du spectre passif, obtenus sans filtre en sortie du générateur X et une cible en ruthénium caractérisée par une ouverture de 2 mm de diamètre. . . . .  | 222 |
| 6.33 Spectre X de 300 secondes d'une solution multiélémentaire de Mg, Al, Cr, Fe, Ni, Zn, Zr, Mo, Sn, Pb à 100 mg/L, obtenu avec une ouverture de la cible secondaire de 2 mm et un filtre en cuivre de 0,1 mm en sortie du générateur X. . . . . | 223 |
| 6.34 Configuration optimale du spectromètre FX-L d'analyse en ligne des transuraniens en boîte à gants. . . . .   | 224 |
|   |     |
| A.1 Création d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur. . . . .   | 230 |
| A.2 Mouvement des paires électron-trou dans un champ électrique dans un détecteur semi-conducteur Si(Li) . . . . .  | 230 |
| A.3 Évolution du courant et de la charge sur les électrodes . . . . .   | 231 |
| A.4 Schéma électrique simplifié d'un détecteur semi-conducteur et de sa chaîne d'acquisition électronique . . . . .   | 231 |
| A.5 Évolution du signal dans la chaîne d'acquisition électronique du détecteur X . . . . .  | 232 |
|   |     |
| B.1 Schéma de désintégration de l'uranium 238 . . . . .   | 233 |
| B.2 Schéma de désintégration de l'uranium 235 . . . . .   | 234 |
| B.3 Schéma de désintégration du plutonium 238 . . . . .   | 235 |
| B.4 Schéma de désintégration du plutonium 239 . . . . .   | 236 |
| B.5 Schéma de désintégration du plutonium 240 . . . . .   | 237 |
| B.6 Schéma de désintégration du plutonium 241 . . . . .   | 238 |
| B.7 Schéma de désintégration du plutonium 242 . . . . .   | 239 |
|   |     |
| C.1 Échantillon de thallium sous double enveloppe plastique. . . . .  | 242 |
| C.2 Spectres XRF de 300 secondes d'une solution de thallium à 10 g/L en fonction de la double enveloppe plastique. . . . .  | 242 |
| C.3 Spectre XRF d'une solution de thallium à 0,1 g/L sous une double enveloppe EVA/EBA. . . . .   | 243 |
| C.4 Droite d'étalonnage de l'élément thallium établie avec des échantillons sous double enveloppe EVA/EBA. . . . .  | 244 |

# Liste des tableaux

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.1  | Correspondance entre les raies de fluorescence X dans la notation de Siegbahn et les transitions des couches K, L et M les plus probables . . . . .   | 9  |
| 1.2  | Propriétés d'un spectromètre dispersif en longueur d'onde [9, 10]. . . . .  | 10 |
| 1.3  | Propriétés d'un spectromètre dispersif en énergie [9]. . . . .  | 11 |
| 1.4  | Propriétés d'un spectromètre de fluorescence X par réflexion totale. . . . .  | 12 |
| 1.5  | Propriétés d'un spectromètre hybrid K-edge/K X-ray fluorescence densitometer. . . . .   | 12 |
| 1.6  | Sources radioisotopiques X et $\gamma$ utilisées en fluorescence X . . . . .  | 14 |
| 1.7  | Rendement de fluorescence $\omega$ des niveaux K, L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> et L <sub>3</sub> , énergie de liaison des électrons des niveaux K, L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> et L <sub>3</sub> et énergie des raies de fluorescence K <sub>α1</sub> , L <sub>α1</sub> , L <sub>β1</sub> , L <sub>γ1</sub> et L <sub>γ3</sub> des éléments d'intérêt [1, 32, 33, 34]. . . . . | 20 |
| 1.8  | Interférence des pics des impuretés avec les pics de l'uranium et du plutonium . . . . .  | 23 |
| 1.9  | Avantages et inconvénients des méthodes d'analyse . . . . .   | 34 |
| 1.10 | Corrélation entre les mesures EDXRF en ligne et les mesures par ICP-AES. . . . .  | 36 |
| 1.11 | Comparaison de quelques critères pour une source radioisotopique, un générateur de forte puissance et un générateur X de faible puissance lors d'une analyse en ligne de radioélément. .  | 37 |
| 1.12 | Composition de la fenêtre d'une cellule d'analyse . . . . .   | 38 |
| 1.13 | Énergie des raies X émises par différents isotopes . . . . .  | 43 |
| 1.14 | Nombre de photons X émis pour 100 désintégrations pour différents radioéléments . . . . .   | 43 |
| 1.15 | Nombre et intensité des raies $\gamma$ des radionucléides d'intérêt . . . . .   | 44 |
| 1.16 | Intensité des raies passives U-L <sub>α</sub> en fonction de l'isotropie du Pu . . . . .  | 45 |
| 1.17 | Solution avec éléments en forte concentration relative partiellement quantifiée . . . . .   | 47 |
| 1.18 | Solution avec un élément en forte concentration relative partiellement quantifiée . . . . .   | 48 |
| 2.1  | Caractéristiques du générateur à rayons X Magnum 50 kV de la marque Moxtek. . . . .   | 52 |
| 2.2  | Caractéristiques du détecteur à rayons X Vitus H7 standard de la marque Ketek. . . . .  | 52 |
| 2.3  | Énergie de liaison des sous-couches électroniques L des éléments étudiés . . . . .  | 53 |
| 2.4  | Configuration optimisée du spectromètre de fluorescence X-L durant l'étude préliminaire . . .   | 56 |
| 2.5  | Largeur à mi-hauteur pour quelques pics. . . . .  | 57 |
| 2.6  | Limites de détection dans la configuration optimisée de l'étude préliminaire . . . . .  | 58 |
| 2.7  | Reproductibilité de la mesure du pic Tl-L <sub>α</sub> . . . . .  | 59 |
| 2.8  | Dose mesurée par un détecteur DMC X en sortie du générateur X à 50 kV et 200 $\mu$ A pour 30 secondes d'émission. . . . .   | 61 |
| 2.9  | Énergie des raies de fluorescence des éléments étain, fer et cuivre. . . . .  | 64 |
| 2.10 | Rapport signal sur bruit de l'élément fer en fonction de la position du détecteur. . . . .  | 65 |
| 2.11 | Paramètres optimaux pour minimiser les pics parasites. . . . .  | 65 |
| 3.1  | Programmes principaux et subroutines utilisés dans le code de simulation PENELOPE. . . . .  | 74 |
| 3.2  | Intensité et incertitude du pic Hg-L <sub>α</sub> en fonction de la position angulaire du détecteur. . . . .  | 82 |
| 3.3  | Illustration des effets de matrice. . . . .   | 85 |
| 3.4  | Incertitudes relatives moyennes et maximales sur l'aire des pics pour une partie des échantillons modélisés. . . . .  | 85 |
| 3.5  | Écart à la justesse et écart-type obtenus après correction par le pic Compton . . . . .   | 88 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 3.6  | Écart à la justesse des concentrations après correction FA + pics Compton/Rayleigh. . . . .  | 91  |
| 3.7  | Évolution des valeurs de l'élément Bi pour 5 échantillons composés de Hg, Tl, Pb et Bi après PENELOPE, correction Compton et nouvelle méthode. . . . .   | 92  |
| 3.8  | Énergie de liaison des sous-couches électroniques L1, L2 et L3 des éléments d'intérêt . . . . .  | 93  |
| 3.9  | Optimisation des paramètres du spectromètre par simulation numérique et/ou par expérimentation. . . . .  | 93  |
| 3.10 | Élément ayant une raie de fluorescence $K_{\alpha_1}$ à une énergie de l'ordre de 20 keV. . . . .  | 95  |
| 3.11 | Rapport monochromatique maximal après optimisation de l'épaisseur du filtre d'aluminium, de zirconium, de ruthénium et d'argent. . . . .   | 96  |
| 3.12 | Intensité et incertitude du pic $Hg-L_{\alpha}$ d'une solution de Hg à 10 g/L, Tl à 10 g/L, Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans $HNO_3$ 10% en fonction de la position angulaire du détecteur avec la configuration 1 affinée. . . . .                                | 100 |
| 3.13 | Évolution du rapport monochromatique avec une cible secondaire en ruthénium. . . . .   | 102 |
| 3.14 | Intensité et incertitude du pic $Hg-L_{\alpha}$ en fonction du diamètre de l'ouverture de la cible secondaire. . . . .   | 112 |
| 3.15 | Comparaison des adaptations nécessaires au système expérimental initial et des résultats à attendre de ces modifications. . . . .  | 113 |
| 3.16 | Intensité et incertitude du pic $Bi-L_{\alpha}$ obtenues avec les configurations 2 et 3 en analysant une solution de Hg à 10 g/L, de Tl à 10 g/L, de Pb à 10 g/L et de Bi à 10 g/L dans une matrice $HNO_3$ à 10%, $1.10^9$ histoires de photons modélisées. . . . . | 114 |
| 3.17 | Coefficient de corrélation des droites d'étalonnage. . . . .   | 116 |
| 4.1  | Choix du filtre. . . . .   | 119 |
| 4.2  | Potentiels d'ionisation des sous-couches L des éléments thallium et bismuth. . . . .   | 119 |
| 4.3  | Temps mort du détecteur et du nombre de coups du spectre pour une solution de thallium à 1 g/L dans une matrice $HNO_3$ à 2% en fonction du diamètre du collimateur. . . . .   | 123 |
| 4.4  | Paramètres de la configuration 1 optimisée. . . . .  | 124 |
| 4.5  | Limite de détection de la configuration 1 avec un filtre en molybdène . . . . .  | 125 |
| 4.6  | Limite de détection du thallium en fonction du temps d'acquisition avec la configuration 1. . . . .  | 125 |
| 4.7  | Impact des effets d'auto-atténuation sur l'intensité du pic $L_{\alpha}$ des éléments thallium et bismuth. . . . .   | 127 |
| 4.8  | Coefficient de régression des droites d'étalonnage des éléments thallium et bismuth. . . . .   | 128 |
| 4.9  | Cibles secondaires en ruthénium commercialisées par le fournisseur. . . . .  | 129 |
| 4.10 | Intensité du pic $Tl-L_{\alpha}$ mesurée avec la configuration 2 actuelle et la configuration 1 optimisée pour une solution de thallium à 5 g/L dans $HNO_3$ à 5% durant 300 secondes. . . . .   | 133 |
| 4.11 | Intensité et rapport signal sur bruit du pic $L_{\alpha}$ de l'élément thallium en fonction de la position du détecteur. . . . .   | 134 |
| 4.12 | Intensité et rapport signal sur bruit du pic $Tl-L_{\alpha}$ en fonction du diamètre du collimateur. . . . .   | 135 |
| 4.13 | Intensité et rapport signal sur bruit du pic $Tl-L_{\alpha}$ estimés par interpolation linéaire pour une vis micrométrique réglée à 3 mm. . . . .  | 136 |
| 4.14 | Intensité et rapport signal sur bruit du pic $Tl-L_{\alpha}$ en fonction de l'épaisseur du filtre de cuivre. . . . .   | 137 |
| 4.15 | Intensité et rapport signal sur bruit du pic $Tl-L_{\alpha}$ en fonction de l'épaisseur du filtre d'aluminium. . . . .   | 137 |
| 4.16 | Intensité et rapport signal sur bruit du pic $Tl-L_{\alpha}$ obtenus après optimisation du diamètre du collimateur et de la composition et de l'épaisseur du filtre. . . . .   | 138 |
| 4.17 | Paramètres optimisés de la deuxième configuration. . . . .   | 139 |
| 4.18 | Taux d'impureté présent dans les solutions étalons. . . . .  | 141 |
| 4.19 | Précision des pipettes utilisées. . . . .  | 141 |
| 4.20 | Mesure de la répétabilité et de la reproductibilité . . . . .  | 144 |
| 4.21 | Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics $Tl-L_{\alpha}$ , Compton et Rayleigh de la configuration 2 pour une solution de thallium à 5 g/L avec un filtre Cu de 0,1 mm et une cible secondaire en ruthénium. . . . .                        | 146 |
| 4.22 | Cibles secondaires en ruthénium commercialisées par Goodfellow. . . . .  | 149 |
| 4.23 | Propriétés physiques du ruthénium sous forme recuite. . . . .  | 149 |

## LISTE DES TABLEAUX

---

|   |     |
|---|-----|
| 4.24 Comparaison des positions optimisées du générateur X et du détecteur obtenues par modélisation numérique et par expérience. . . . .  | 156 |
| 4.25 Limite de détection avant optimisation . . . . .   | 157 |
| 4.26 Aire et rapport du signal sur bruit du pic Tl-L <sub>α</sub> avant optimisation. . . . .   | 157 |
| 4.27 Intensité et rapport signal sur bruit du pic Tl-L <sub>α</sub> obtenus avec une solution de thallium à 0,1 g/L dans une matrice HNO <sub>3</sub> à 2% et un détecteur positionné à 3 mm en fonction de la position du générateur X et de la composition et de l'épaisseur du filtre en cuivre. . . . . | 157 |
| 4.28 Limites de détection et de quantification pour une acquisition de 300 secondes obtenues avec un générateur X à 40 mm de la surface de l'échantillon, à 50 kV et à 50 µA et un détecteur à 2 mm de la surface de l'échantillon. . . . .   | 159 |
| 4.29 Interférence possible entre la raie Pb-L <sub>γ1</sub> et la raie Am-L <sub>α1</sub> . . . . .   | 160 |
| 4.30 Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensités des pics de la configuration 3 avec un échantillon enlevé puis remis. . . . .  | 163 |
| 4.31 Paramètres optimisés de la troisième configuration. . . . .  | 164 |
| 4.32 Énergie des raies L <sub>α</sub> de fluorescence des éléments thallium et bismuth . . . . .  | 165 |
| 4.33 Impact des effets de matrice sur l'intensité du pic Bi-L <sub>α</sub> avec la configuration 3. . . . .   | 166 |
| 4.34 Coefficient de corrélation des droites d'étalonnage obtenues avec MCDWIN et la configuration 3. . . . .  | 168 |
| 4.35 Performances des différentes configurations du spectromètre. . . . .   | 168 |
| <br>5.1 Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics Ag-L, Tl-L <sub>α</sub> , Compton et Rayleigh réalisées avec la configuration 3 sans filtre cuivre et sans repositionnement des instruments. . . . .  | 174 |
| 5.2 Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics Tl-L <sub>α</sub> , Compton et Rayleigh, réalisées avec la configuration 3, un filtre en cuivre de 0,1 mm et un élastique sans repositionnement des instruments. . . . .  | 176 |
| 5.3 Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics Tl-L <sub>α</sub> , Compton et Rayleigh réalisées avec la configuration 3, un filtre en cuivre de 0,1 mm et un élastique avec repositionnement des instruments. . . . .   | 178 |
| 5.4 Incertitude des mesures : <i>Analyse en ligne simulée</i> . . . . .   | 179 |
| 5.5 Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics en fonction de la ou des variables. . . . .   | 180 |
| 5.6 Spécificités des logiciels de déconvolution COLEGRAM et VISU. . . . .   | 182 |
| 5.7 Incertitude due aux traitements des spectres avec COLEGRAM. . . . .   | 184 |
| 5.8 Coefficient de corrélation des droites d'étalonnage des éléments thallium et bismuth avec COLEGRAM. . . . .   | 186 |
| 5.9 Écart à la justesse pour les éléments d'intérêt. . . . .  | 188 |
| 5.10 Énergie des raies L <sub>α</sub> des éléments substituts . . . . .   | 188 |
| 5.11 Concentration des éléments platine et or et rapport des concentrations des solutions confectionnées. . . . .   | 188 |
| 5.12 Intensité moyenne des pics Tl-L <sub>α</sub> et Compton, rapport des intensités I <sub>Tl</sub> /I <sub>Compton</sub> et incertitude de ce rapport en fonction de la concentration en acide nitrique. . . . .  | 190 |
| <br>6.1 Caractéristiques des radioéléments manipulés . . . . .  | 193 |
| 6.2 Évolution des distances entre les composants et l'échantillon. . . . .  | 196 |
| 6.3 Répétabilité et reproductibilité des mesures d'intensité des pics Tl-L <sub>α</sub> , Compton et Rayleigh lors de l'analyse d'une solution de thallium à 1 g/L sous double enveloppe EVA/EBA dans le support spécifique. . . . .  | 197 |
| 6.4 Composition isotopique de l'uranium appauvri. . . . .   | 198 |
| 6.5 Caractéristiques de la solution étalon d'uranium appauvri. . . . .  | 198 |
| 6.6 Configuration du spectromètre utilisée pour l'analyse des échantillons d'uranium appauvri. . . . .  | 198 |
| 6.7 Énergie de liaison des sous-couches électroniques L de l'uranium et du thallium . . . . .   | 200 |
| 6.8 Différence énergétique entre les raies L <sub>β1</sub> et L <sub>β2</sub> des éléments thallium et uranium . . . . .  | 200 |
| 6.9 Évolution des bornes des régions d'intérêt. . . . .   | 202 |
| 6.10 Impuretés présentes dans le matériau de référence plutonium. . . . .   | 204 |

---

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 6.11 | Évaluation avec le logiciel ACTISO de la teneur en uranium et en amérium dans le matériau de référence plutonium. . . . .  | 204 |
| 6.12 | Concentrations des radioéléments uranium et amérium dans une solution de plutonium à 19,98 g/L. . . . .  | 204 |
| 6.13 | Énergie de liaison des électrons des sous-couches L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> et L <sub>3</sub> du plutonium . . . . .   | 205 |
| 6.14 | Relaxation atomique des transitions de l'élément plutonium. . . . .  | 205 |
| 6.15 | Répétabilité des mesures d'intensité du pic U-L <sub>α<sub>1,2</sub></sub> passif et actif d'une solution de plutonium à 19,98 g/L avec un filtre en cuivre de 0,1 mm et une ouverture circulaire de 15 mm dans la cible en ruthénium - acquisition de 300 secondes. . . . . | 207 |
| 6.16 | Temps mort du détecteur sur un spectre actif pour une solution de plutonium à 4,995 g/L, en fonction du diamètre de l'ouverture de la cible Ru. . . . .  | 208 |
| 6.17 | Répétabilité de la mesure du pic U-L <sub>α<sub>1,2</sub></sub> passif d'une solution de plutonium à 19,98 g/L avec un filtre en cuivre de 0,1 mm et une ouverture de 2 mm au centre de la cible en ruthénium - acquisition de 300 sec. . . . .                              | 210 |
| 6.18 | Intensité du pic Compton. . . . .  | 214 |
| 6.19 | Paramètres différents de la configuration 3 lors de la détermination des droites d'étalonnage. . . . .   | 216 |
| 6.20 | Composition des solutions biélémentaires uranium et plutonium . . . . .  | 216 |
| 6.21 | Rapport des intensités des pics Pu-L <sub>α<sub>2</sub></sub> /Pu-L <sub>α<sub>1</sub></sub> pour les deux solutions uranium et plutonium. . . . .   | 220 |
| 6.22 | Énergie des raies K <sub>α<sub>1</sub></sub> et L <sub>α<sub>1</sub></sub> des éléments présents dans la solution multiélémentaire. . . . .  | 222 |
| 6.23 | Caractéristiques de la configuration optimale du spectromètre d'analyse en ligne des transuraniens en boîte à gants. . . . .   | 223 |
| 6.24 | Performances obtenues avec la configuration optimale du spectromètre. . . . .  | 224 |
| A.1  | Énergie moyenne pour créer une paire <i>électron-trou</i> . . . . .  | 229 |
| C.1  | Intensité du pic Tl-L <sub>α</sub> en fonction de la double enveloppe plastique. . . . .   | 243 |

## Bibliographie

- [1] R.D. Deslattes, E.G. Kessler, P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth, J. Anton, X-ray transition energies : new approach to a comprehensive evaluation, *Reviews of modern physics*, 75 (2003) 35-99.
- [2] S. Colas, Etudes préliminaires à la mesure des transuraniens par spectroscopie de fluorescence X raies L, Conservatoire national des arts et métiers - centre régional associé de Chalon sur Saône, 2009.
- [3] M. Quintin. Qui a découvert la fluorescence X ?. *Journal de physique IV*, 1996, 06 (C4), pp.C4-599-C4-609.
- [4] F. Salvat, J.M. Fernandez-Varea, J. Sempau, *PENELOPE-2008 : A Code System for Monte-Carlo Simulation of Electron and Photon Transport*. Organisation for Economic Co-operation and Developpement, 2008.
- [5] F. Laloë, B. Diu, C. Cohen Tannoudji. *Mécanique Quantique II*. Hermann éditeur des sciences et des arts, 2007.
- [6] U. Fano. Inelastic Collisions and the Molière Theory of Multiple Scattering. *Phys. Rev.*, 93 (1954) 117-120.
- [7] OECD Nuclear Agency. *The ENDF/B-VII.1 2011 Nuclear Data Library*, 2011.
- [8] R. Jenkins, R.W. Gould, D. Gedcke, *Quantitative X-ray Spectrometry*, Marcel Dekker, 1995.
- [9] E. Marguí, I. Queralt, M. Hidalgo. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material, *Trends in Analytical Chemistry*, 28 (2009) 362-372.
- [10] J.-P. Eberhart. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod, 1989.
- [11] B. Beckhoff et al. *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*. SPRINGER, BERLIN, 2006.
- [12] N.L. Misra, S. Dhara, K.D. Singh Mudher, Uranium determination in seawater by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 1166-1169.
- [13] N.L. Misra, S. Dhara, V.C. Adya, S.V. Godbole, K.D. Singh Mudher, S.K. Aggarwal, Trace element determination in thorium oxide using total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 63 (2008) 81-85.
- [14] M. Óvári, C. Streli, P. Wobrauschek, Gy. Záray, Determination of carbon in natural freshwater biofilms with total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 64, (2009) 802-804.
- [15] H. Hoefler, C. Streli, P. Wobrauschek, M. Óvári, Gy. Záray, Analysis of low Z elements in various environmental samples with total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 1135-1140.
- [16] H. Ottmar, H. Eberle, The Hybrid K-Edge/K-XRF Densitometer : Principles-Design-Performance Institut für Kernphysik Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1991.
- [17] A.N. Berlizov, D.A. Sharikov *et al.*, A quantitative Monte-Carlo modelling of the uranium and plutonium X-ray fluorescence (XRF) response from a hybrid K-edge/K-XRF densitometer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 615 (2010) 127-135.
- [18] Maria Caterina Camerani, Andrea Somogyi, Mikael Drakopoulos, Britt-Marie Steenari, Synchrotron radiation induced  $\mu$ -X-ray fluorescence spectroscopy on municipal solid waste fly ashes, *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 56 (2001) 1355-1365.

- [19] A. Iida, K. Sakurai, T. Matsushita, Y. Gohshi, Energy dispersive X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 228 (1985) 556-563.
- [20] R. Sitko, Influence of X-ray tube spectral distribution on uncertainty of calculated fluorescent radiation intensity, Spectrochimica Acta Part B, 62 (2007) 777-786.
- [21] P. Hoffmann, N. Pilz, K.H. Lieser, Determination of uranium in various matrices using EDXRF and excitation by different radionucleides, Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 132 (1989) 121-129.
- [22] V. Valkovic, A. Markowicz, N. Haselberger, Review of Recent Applications of Radioisotope Excited X-Ray Fluorescence, X-Ray Spectrometry, 22 (1993) 199-207.
- [23] M. Berger, J. Coursey, M. Zucker, J. Chang, Estar, pstar and astar : Computer programs for calculation stopping-power and range tables for electrons, protons, and helium ions (version 1.2.3). [online] available : <http://physics.nist.gov/star> [2013, october 23]. NIST, 2005.
- [24] P. Leutenegger, A. Longoni, C. Fiorini, L. Strüder, J. Kemmer, P. Lechner, S. Sciuti, R. Cesareo. Works of art investigation with silicon drift detectors, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 439 (2000) 458-470.
- [25] N. Ounoughi, C. Mavon, A. Belafrites, J.-E. Groetz, M. Fromm, Beam characterization of a lab bench cold cathode ultra-soft X-ray generator, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 305 (2013) 61-63.
- [26] J.P. Ponpon, P. Siffert, Déetecteurs de rayons X à semi-conducteurs. évolutions récentes, Journal de physique IV, 1996, 06 (C4), pp.C4-703-C4-719.
- [27] J.L. Campbell, T. Papp, Atomic Level Widths for X-Ray Spectrometry, X-Ray Spectrometry, 24 (1995) 307–319.
- [28] M.N. Mazziotta, Electron-hole pair creation energy and Fano factor temperature dependence in silicon, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 584 (2008) 436-439.
- [29] A. Loupilov, A. Sokolov, V. Gostilo, X-ray Peltier cooled detectors for X-ray fluorescence analysis, Radiation Physics and Chemistry, 61 (2001) 463-464.
- [30] A. Sokolov, A. Loupilov, V. Gostilo, Semiconductor Peltier-cooled detectors for X-ray fluorescence analysis, X-Ray Spectrometry, 33 (2004) 462-465.
- [31] P. Lechner, C. Fiorini, R. Hartmann, J. Kemmer, N. Krause, P. Leutenegger, A. Longoni, H. Soltau, D. Stötter, R. Stötter, L. Strüder, U. Weber, Silicon drift detectors for high count rate X-ray spectroscopy at room temperature, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 458 (2001) 281-287.
- [32] Ö. Şimşek, O. Doğan, Ü. Turgut, M. Ertuğrul, Measurement of K shell fluorescence yields of some elements in the atomic range  $22 \leq Z \leq 30$  using photoionisation, Radiation Physics and Chemistry, 58 (2000) 207-211.
- [33] Ö. Sögüt, G. Apaydin, Ö. Şimşek, E. Cengiz, M. Saydam, N. Küp, E. Tıraşoğlu, Measurement of L shell fluorescence yields of some elements in the atomic range  $75 \leq Z \leq 92$  using photoionisation, Radiation Physics and Chemistry, 78 (2009) 307-310.
- [34] S. Puri, D. Mehta, B. Chand, Nirmal Singh, P. N. Trehan, L Shell Fluorescence Yields and Coster-Kronig Transition Probabilities for the Elements with  $25 \leq Z \leq 96$ , X-ray spectrometry, 22 (1993) 358-361.
- [35] Richard J.C. Brown, Martin J.T. Milton, Analytical techniques for trace element analysis : an overview, Trends in Analytical Chemistry, 24 (2005) 266-274.
- [36] E. Marguí, C. Fontàs, M. Hidalgo, I. Queralt, Improved instrumental sensitivity for Cd determination in aqueous solutions using Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, Rh-target tube instrumentation, Spectrochimica Acta Part B, 63 (2008) 1329-1332.
- [37] N. Pilz, P. Hoffmann, K.H. Lieser, W. Dams, K.H. Nelges, Non-destructive determination of plutonium in nuclear fuel rods and pellets, Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 335 (1989) 695-697.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [38] N. Pilz, P. Hoffmann, K.H. Lieser, In-line determination of heavy elements by gamma ray-induced energy-dispersive K-line XRF, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 130 (1989) 141-153.
- [39] H. Stosnach, On-site analysis of heavy metal contaminated areas by means of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF), *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 1141-1145.
- [40] A. Kocsanya, I. Kovács, Z. Szökefalvi-Nagy, Comparison of the detection limits in the analysis of some medium atomic number elements measured with a portable XRF and an external proton beam PIXE spectrometer system, *X-Ray Spectrometry*, 40 (2011) 420-423.
- [41] R.W. Ryon, Polarization for background reduction in EDXRF - the technique that does indeed work, *Advances in X-ray Analysis*, 46 (2003) 352-362.
- [42] R. Schramm, J. Heckel, Fast analysis of traces and major elements with ED(P)XRF using polarized X-rays : TURBOQUANT, *Journal de physique IV*, 8 (1998) 335-342.
- [43] Z. Embong, H. Wagiran, Optimisation of a spectrometry for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis by X-ray tube in combination with secondary target for multielements determination of sediment samples, *Proceedings of INC '97 - International Nuclear Conference :a new era in Nuclear Science and Technology-the challenge of the 21St century*, 29 (1997) 111-118.
- [44] H. Ida, J. Kawai, An X-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric X-ray generator and a secondary target for the determination of Cr in steel, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 89-93.
- [45] D. Mitra, M. Sarkar, D. Bhattacharya, Reduction of scattered bremsstrahlung in a secondary target energy dispersive system, *Radiation Physics and Chemistry*, 58 (2000) 119-122.
- [46] G. Brunner, K-shell fluorescence yields of silicon and germanium by detector escapes, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 20 (1987) 4983-4991.
- [47] G. Benony, F. Cerdan, J. Florestan, D. POUYANT, C. Roche. Application de la spectrométrie de la fluorescence X raies L à dispersion d'énergie et réflecteur de Bragg, à l'analyse des actinides en solution, *Analyse non destructive - CETAMA*, 1993, 103-107.
- [48] T. Hoffmann, P. Hoffmann, K.H. Lieser, On-line determination of actinides by energy-dispersive XRF induced by  $\gamma$ -emitting radionuclides, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 109 (1987) 419-437.
- [49] J. Kierzek, J.L. Parus, Rapid method of uranium determination in solutions based on X-ray fluorescence and absorption, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 24 (1975) 73-84.
- [50] N.L. Misra, S.S. Kumar, S. Dhara, A.K. Singh, G.S. Lodha, S.K. Aggarwal, A comparative study on determination of uranium and thorium in their mixed oxides by EDXRF using tube and radioisotope X-ray sources, *X-Ray Spectrometry*, 40 (2011) 379-384.
- [51] A.A. Shaltout, B. Welz, M.A. Ibrahim, Influence of the grain size on the quality of standardless WDXRF analysis of river Nile sediments, *Microchemical journal*, 99 (2011) 356-363.
- [52] A.L. Finkelshtein, N. Brjansky, Estimating particle size effects in X-ray fluorescence spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267 (2009) 2437-2439.
- [53] S. Dhara, N.L. Misra, S.K. Aggarwal, V. Venugopal, Energy dispersive X-ray fluorescence determination of cadmium in uranium matrix using Cd-K $\alpha$  line excited by continuum, *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (2010) 461-465.
- [54] C.P. Lienemann, E. Roche, R. Yellepeddi, D. Bonvin, G. Matula, Applications en pétrochimie, d'un spectromètre FX d'entrée de gamme, dispositif en longueur d'ondes (WDXRF), *Journal de physique IV* 118 (2004) 143-147.
- [55] R.A. Dewberry, Development of total uranium analytical method by L X-ray fluorescence, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 403 (1998) 383-389.
- [56] N.N. Mirashi, S. Dhara, S. Sanjay Kumar, S. Chaudhury, N.L. Misra, S.K. Aggarwal, Energy dispersive X-ray fluorescence determination of thorium in phosphoric acid solutions, *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (2010) 579-582.

- [57] L. Wenli, G.D' Ascenzo, R. Curini, G.M. Gasparini, M. Casarci, B. Mattia, D.M. Traverso, F. Bellisario, Study of on-line analysis using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for controlling lanthanum and neodymium extraction. *Analytica Chemica Acta*, 362 (1998) 253-260.
- [58] Peter K. Harvey, Brian P. Atkin. The estimation of mass absorption coefficients by Compton scattering : extensions to the use of RhK $\alpha$  Compton radiation and intensity ratios, *American Mineralogist*, 67 (1982) 534-537.
- [59] C. Yan, J. Jia, C. Liao, B. Li, W. Li, G.D' Ascenzo, Application of  $^{241}\text{Am}$  EDXRF to the determination of rare earth samples of solvent extraction processes, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277 (1998) 940-943.
- [60] R. M. Rousseau, A. Boivi, The fundamental algorithm : A natural extension of the Sherman equation, part 1 : Theory, *The rigaku journal*, 15, 1998.
- [61] N. Broll, Fluorescence X : de la découverte des rayons de Rontgen aux identités de Tertian, *Journal de physique IV*, 1996, 06 (C4), pp.C4-583-C4-597.
- [62] G.R. Lachance, R.J. Traill. A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis. *Can. Spectrosc.*, 11 (1966) 43-48.
- [63] N. Broll, R. Tertian, Quantitative X-ray fluorescence analysis by use of fundamental influence coefficients, *X-Ray Spectrometry*, 12 (1983) 30-37.
- [64] R. M. Rousseau, Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis - a tutorial, *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 759-777.
- [65] S.C. Marathe, D.D. Sood, Analytical techniques for In-line/On-line monitoring of uranium and plutonium in process solutions : A brief literature survey, Government of India Atomic Energy Commission, 1991.
- [66] L. Wenli, G.D' Ascenzo, R. Curini, Y. Chunhua, W. Jianfang, J.J. Tao, W. Minwen, Simulation of the development automatization control system for rare earth extraction process Combination of ESRECE simulation software and EDXRF analysis technique, *Analytica Chemica Acta*, 417 (2000) 111-118.
- [67] R.S. Day, A.R. Vigil, Developpement of on-line EDXRF to monitor actinide contaminated waste streams, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 194 (1995) 107-115.
- [68] J. Chabert, Contrôle-commande des usines de retraitement. instrumentation, *Technique de l'ingénieur*, 1997.
- [69] N. Bonnard, M.T. Brondeau, M. Falcy, J.-C. Protois, O. Schneider, Béryllium et composés minéraux, *INRS*, 2006.
- [70] J.L. Szabo, A. Fromentin, D. Bauchet, M. Merelli, Tests sur des solutions d'uranium d'un dispositif de spectrométrie de fluorescence X raies L à dispersion d'énergie destiné à l'analyse en ligne des actinides en solution, *Analyse non destructive - CETAMA*, 1993, 165-171.
- [71] J.L. Szabo, A.C. Simon, R. Junca, Non-destructive analysis of uranium and/or plutonium using X-ray (K or L band) fluorescence excited by sealed sources or X-ray tubes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 353 (1994) 668-671.
- [72] B. L. Taylor, B. Metcalfe, Observations on the choice of the excitation source for the X-ray fluorescence determination of plutonium in solutions, United Kingdom Atomic Energy Authority, AEA Technology, 1986.
- [73] T. Wiss, H. Thiele, B. Cremer, I. Ray, Internal Conversion in Energy Dispersive X-ray Analysis of Actinide-Containing Materials, *Microscopy and Microanalysis*, 13 (2007) 196-203.
- [74] OECD Nuclear Agency. *The JENDL/FPD-2000 Nuclear Data Library*, 2000.
- [75] V. Chisté, C. DULIEU, M.-M. Bé, Nucléide-LARA Bibliothèque des émissions Alpha, X et Gamma, Commissariat à l'Énergie Atomique, CEA-R-6201, 2008.
- [76] H. Nitsche, R.C. Gatti, Sh. C. Lee, Low-level determination of plutonium by Gamma and L X-ray spectroscopy, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 161 (1992) 401-411.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [77] C. G. Worley, Radioactive sample effects on EDXRF spectra, *Advances in X-ray Analysis*, 52 (2008) 90-95.
- [78] S. Liénard, Développement d'un spectromètre de fluorescence X raies L et optimisation des paramètres de fonctionnement - Application à l'analyse de solutions contenant les éléments : Pt, Au, Tl, Bi. Université de Technologie de Troyes, 2012.
- [79] M.-D. Blanchin, C. Perrin, H. Fabre, Qualification de l'appareillage analytique, *Technique de l'ingénieur*, 2008.
- [80] B. Lapeyre, E. Pardoux, R. Sentis, *Méthodes de Monte-Carlo pour les équations de transport et de diffusion*, SPRINGER, 1998.
- [81] *X-5 Monte Carlo Team MCNP-A General N-Particle Transport Code*, volume I. LA-UR-03-1987, 2003.
- [82] D. Pelowitz et al., *MCNPX User's Manual*, 2008.
- [83] A. Ferrari, P.R. Sala, A. Fassò, J. Ranft, *FLUKA : a multi-particle transport code*, infn/tc 05/11 edition, 2005.
- [84] S. Agostinelli et al., GEANT4-a simulation toolkit, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 506 (2003) 250-303.
- [85] D. Roet, C. Ceballos, Comparaison between MCNP and PENELOPE for the simulation X-ray spectra in electron microscopy in the keV range, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 251 (2006) 317-325.
- [86] L. Tian, Bremsstrahlung spectra produced by kilovolt electron impact on thick targets, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267 (2009) 3495-3499.
- [87] Mohammed Reda MESRADI, *Mesures expérimentales et simulation Monte Carlo de la fonction de réponse d'un détecteur Si(Li) : application à l'analyse quantitative multi-élémentaire par XRF et PIXE*, Université de Strasbourg, 2009.
- [88] C. Rivier, Traçabilité métrologique des analyses chimiques, *Technique de l'ingénieur*, 2007.
- [89] M. Feinberg, G. Lamarque, Validation externe des méthodes d'analyse. *Technique de l'ingénieur*, 2004.
- [90] S. Amarouche, Caractérisation d'une méthode de mesure : étape clé dans le processus de validation, *Technique de l'ingénieur*, 2010.
- [91] M.C. Lépy, Presentation of the COLEGRAM Sofware, Note technique LNHB 04/26 (2004).
- [92] D. Delacroix, J.-P. Guerre, P. Leblanc, Radionucléides et radioprotection, EDP Sciences, *Revue de la Société Française de Radioprotection*, 2006.
- [93] A. Bleise, P.R. Danesi, W. Burkat, Properties, use and health effects of depleted uranium (DU) : a general overview, *Journal of Environmental Radioactivity*, 64 (2003) 93-112.
- [94] S.T. Perkins, D.E. Cullen, S.M. Seltzer, et al., Tables and Graphs of Atomic Subshell and Relaxation Data Derived from the LLNL Evaluated Atomic Data Library (EADL), Z=1-100, Technical report, Lawrence Livermore National Laboratory, 1991.
- [95] G. Henning, Caractéristation de détecteurs à silicium pour optimiser leur pouvoir de résolution, ENS Cachan, 2007.

# Résumé

Cette thèse a vocation à développer un système d'analyse en ligne compact, précis, rapide et autonome par spectrométrie de fluorescence X raies L, pour quantifier les transuraniens (uranium, plutonium et americium) présents dans les solutions et effluents des procédés du plutonium. Au cours de cette étude, la configuration, les paramètres de ce système et une méthode de quantification non destructive ont été définis puis la capacité du spectromètre à dissocier ces éléments dans de fortes concentrations relatives a été vérifiée. Des solutions contenant des éléments non radioactifs (mercure, thallium, plomb et bismuth) ont d'abord été étudiées afin de s'affranchir des effets dus à la désintégration des transuraniens et d'optimiser plus efficacement le spectromètre. Par simulations Monte-Carlo avec le code PENELOPE, une méthode de quantification a été mise au point et diverses configurations expérimentales pour optimiser l'intensité d'excitation de l'échantillon et mesurer une raie de diffusion Compton de la source X ont été testées numériquement. Ces configurations ont ensuite été expérimentées avec un spectromètre prototype sur des solutions non radioactives pour valider et compléter la configuration la plus intéressante. La méthode de quantification ainsi que les incertitudes de mesure ont ensuite été évaluées et discutées. Des solutions contenant des éléments en fortes concentrations relatives ont été analysées afin de déterminer une méthode de déconvolution des spectres avec le logiciel COLEGRAM et démontrer la faculté de cette méthode à quantifier de telles solutions. Quelques solutions d'uranium et de plutonium ont été analysées pour s'approcher au plus près des futures conditions expérimentales et caractériser les effets dus à la désintégration des radioéléments. Malgré l'optimisation du spectromètre, les photons gamma et les photons X de conversion interne émis par certains radioéléments peuvent interférer avec les rayonnements de fluorescence X et des corrections supplémentaires sont alors mises en place pour réduire ces effets et procéder ainsi à la quantification de ces éléments. À l'issue de cette étude, le dispositif est évalué avec deux solutions composées d'uranium et de plutonium.

**Mots clés : fluorescence X, raies L, analyse en ligne, uranium, plutonium, conversion interne, simulation Monte-Carlo, PENELOPE 2008, cible secondaire, correction par le pic Compton**

---

## Abstract

This thesis deals with the development of a new compact, accurate, fast, without cooling liquid, fluorescence L X-ray spectrometer, with the aim to determinate online transuranic elements (uranium, plutonium and americium) in nuclear materials reprocessing. The objective was to define the configuration and the characteristics of this spectrometer and the method to quantify transuranic elements between 0.1 g/L and 20 g/L. To minimize as law as possible the manipulation of these elements, we have used an original approach, namely Monte-Carlo simulations and none radioactive surrogate elements such as mercury, thallium, lead and bismuth. The study of these solutions allowed to eliminate the specific effects of transuranic elements decay (internal conversion) and to optimize the spectrometer. Monte-Carlo simulations with the PENELOPE code were used for two reasons. Firstly, we have developed an analytical method to correct the matrix effects. Then, we have selected three systems to produce a quasi-monochromatic X-rays beam from the X-ray generator, to optimize the intensity of the L X-ray fluorescence spectra, and to measure the Compton scatter peak. These systems were then tested with an adjustable spectrometer in order to select and optimize the best configuration. We have shown that, after peaks and left tails separation from spectra with COLEGRAM software, the spectrometer can be used to analyze solutions with various concentrations of thallium and bismuth. Several solutions of uranium or plutonium were analyzed to determine the effects of interferences from gamma rays and internal conversion with the fluorescence L X-rays. These effects have been corrected by subtracting a passive spectrum to an active one.

**Keywords : L X-ray fluorescence, EDXRF, Secondary target, Plutonium, Uranium, SDD detector, Monte-Carlo simulations, PENELOPE 2008, Peak Compton correction**