Chapitre 17

Analyse par activation neutronique

Jean-Louis Joron[1] et Louis Raimbault[2]
1- Institut de Physique du Globe de Paris 1 rue Jussieu, 75238 Paris cedex 05
2- Ecole des Mines de Paris 35 rue St Honoré, 77305 Fontainebleau cedex

17.1 Introduction

L'analyse par activation est fondée sur l'identification et la mesure des rayonnements spécifiques émis par des radionucléides obtenus par réaction nucléaire. Contrairement à d'autres méthodes analytiques qui font appel à la perturbation du cortège électronique de l'atome, l'analyse par activation neutronique repose sur une modification provisoire de la structure du noyau qui conduit à la formation d'un radionucléide. Cette technique permet de doser les éléments indépendamment de leur état chimique.

De par la nature des particules utilisées, neutrons pour l'irradiation et photon γ pour la spectrométrie, l'analyse par activation neutronique est une technique de choix pour l'analyse globale de matériaux de compositions chimique et minéralogique complexes. Les interactions nucléaires en cause permettent de s'affranchir des effets de composition.

17.2 Principes et caractéristiques de l'analyse par activation neutronique

Son principe est simple : il consiste à produire par irradiation, des radioisotopes qui seront ensuite identifiés grâce à leurs propriétés nucléaires (nature et énergie du rayonnement, demi-vie) [1]. Les radioactivités créées sont directement proportionnelles au nombre d'atomes de l'élément irradié qui peut de cette manière être dosé.

Elle se déroule en plusieurs étapes.

17.2.1 Création de radioisotopes

Ceci se fait en irradiant l'échantillon par des neutrons, les sources neutroniques les plus intenses étant fournies par les réacteurs nucléaires. Les flux utilisables par unité

de surface vont de 10^{12} à plus de 10^{14} n·cm^{-2}·s^{-1}. La capture d'un neutron par un noyau atomique est la réaction nucléaire la plus simple et en général la plus probable.

L'interaction d'un neutron avec le noyau d'un isotope conduit à la réaction suivante :

$$^{A}_{Z}X(n,\gamma)^{A+1}_{Z}X$$

Par exemple $^{59}\mathrm{Co} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{60}\mathrm{Co} + \gamma$.

L'isotope formé peut être lui-même stable ou, plus souvent, radioactif et la désintégration s'accompagne alors de phénomènes caractéristiques. L'activité produite par irradiation neutronique d'un élément quelconque est directement proportionnelle au flux de neutrons, à la section efficace d'activation et à l'abondance isotopique du nucléide.

L'activité du radioisotope est donnée par la formule :

$$\mathrm{A} = \lambda_{\mathrm{B}} \cdot \mathrm{N_B(t)} = \mathrm{N_A} \cdot \sigma_{\mathrm{AB}} \cdot \phi \cdot (1 - \mathrm{e}^{-\lambda_{\mathrm{B}}\mathrm{t}}) \tag{17.1}$$

où A est exprimé en becquerel/g de cible ;

λ_{B} : constante radioactive du radioisotope produit ;

$\mathrm{N_B(t)}$: nombre d'atomes du radioisotope produit après t secondes d'irradiation ;

$\mathrm{N_A}$: nombre d'atomes de la cible par g ;

σ_{AB} : section efficace d'activation (en barns avec 1 barn = $10^{-24}\mathrm{cm}^2$) ;

ϕ : flux de neutrons ($\mathrm{n} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-1}$).

À travers la section efficace et le flux, on voit que l'activité est dépendante des conditions d'irradiation.

17.2.2 Détection et mesure des rayonnements émis par les radioisotopes : spectrométrie γ

La désintégration de l'isotope radioactif créé s'accompagne de phénomènes caractéristiques. Dans le cas de l'activation neutronique avec analyse par spectrométrie γ, ce sont les photons γ qui nous intéressent. Cette émission de photons γ correspond au retour à l'état fondamental du noyau ainsi produit, la structure des noyaux étant quantifiée à l'image des niveaux énergétiques des électrons dans l'atome.

Les énergies de ce rayonnement sont donc caractéristiques du radioisotope et leurs intensités sont proportionnelles à la quantité d'isotope stable dans l'échantillon.

La spectrométrie γ se fait à l'aide d'un détecteur à semi-conducteurs. La détection du rayonnement γ est fondée sur les phénomènes d'interaction de celui-ci avec la matière (effet photoélectrique, effet Compton, création de paires). Seul l'effet photoélectrique est pris en compte car, dans ce cas, toute l'énergie du rayonnement incident absorbé par la matière est restituée aux électrons sous forme d'énergie d'ionisation cinétique.

Le principe du détecteur est de mesurer le nombre de paires électrons-trous positifs ainsi créé après absorption du rayonnement γ. Les électrons sont collectés par une électrode et les impulsions sont traitées par un préamplificateur puis un amplificateur. L'amplitude de l'impulsion recueillie est rigoureusement proportionnelle à l'énergie des photons absorbés par le détecteur. Ces impulsions sont ensuite classées dans un analyseur d'amplitude multicanaux en fonction de leur amplitude et donc de l'énergie des photons émis. Le traitement du spectre, une fois enregistré, consiste à identifier les pics, à calculer, par intégration d'un pic sélectionné, le nombre de photons γ détectés.

Le développement de l'électronique de spectrométrie gamma lié aux moyens informatiques ainsi qu'aux progrès des performances des détecteurs (germanium hyper-pur), a fait évoluer l'analyse par activation neutronique qui est devenue une méthode d'analyse non destructive purement instrumentale dans de nombreux cas.

17.2.3 Calcul des teneurs

D'après l'équation précédente (1) donnant l'activité d'un élément et en tenant compte de l'efficacité du détecteur pour l'énergie γ considérée, l'analyse par activation peut être une méthode de dosage absolue. Cela suppose la connaissance de tous les paramètres, en particulier σ et ϕ. Or ce sont des fonctions mal connues car dépendantes des conditions d'irradiation et donc du réacteur.

C'est pourquoi, en pratique, pour s'affranchir de ces paramètres, on compare l'échantillon à une quantité connue de l'élément à doser, irradiée et comptée dans les mêmes conditions.

Compte tenu des propriétés des neutrons et photons γ rappelées ci-dessus, on voit que pour un échantillon et un étalon irradiés en même temps, seule la valeur de N_A variera. Pour un élément donné, on compare alors son activité dans l'échantillon et dans l'étalon.Connaissant la masse de l'élément dans l'étalon, on déduit sa masse dans l'échantillon. Elle est donnée par la formule :

$$M_{éch} = \frac{M_{ét} \cdot A_{éch}}{A_{ét}}$$

$M_{éch}$: masse de l'élément dans l'échantillon ;

$M_{ét}$: masse de l'élément dans l'étalon ;

$A_{éch}$: activité de l'élément dans l'échantillon ;

$A_{ét}$: activité de l'élément dans l'étalon.

Certains laboratoires ont préféré la méthode du monostandard où l'on compare tous les éléments à doser dans l'échantillon à un seul élément irradié simultanément servant de moniteur : méthode dite du K_0 [2-3]. L'inconvénient de cette méthode est qu'on ajoute l'incertitude sur σ qui dépend du spectre en énergie des neutrons.

17.3 Limites de détection – précision

Pour la plupart des éléments, les limites de détection sont très basses allant jusqu'à 10^{-12} g. La source d'incertitude principale dépend de la variance sur les taux de comptages, appelée statistique de comptage, liée au bruit de fond du spectre γ.

En ce qui concerne la reproductibilité des résultats, l'écart-type relatif est généralement compris entre 2 et 5 %.

17.4 Caractéristiques générales de l'analyse par activation

Les principaux avantages de l'analyse par activation par rapport aux autres méthodes d'analyse sont :

- Absence de « blanc » et de contamination : par principe, seuls les éléments présents au cours de l'irradiation sont détectés lors de la mesure, éliminant le problème du « blanc » auquel sont soumis la plupart des techniques. Lors des séparations chimiques, le dosage n'est influencé ni par la pureté des réactifs employés, ni par les impuretés contenues dans les récipients ou dans l'atmosphère ambiante du fait que les séparations chimiques se font après irradiation.
- Sûreté d'identification : un radioisotope peut être décelé qualitativement de manière certaine car il est caractérisé par son énergie de rayonnement et sa demi-vie.
- Suppression du risque d'adsorption lors de séparation chimique. Pour cela, il suffit d'ajouter, lors de l'analyse, des quantités pondérales de l'élément à doser jouant le rôle « d'entraîneur ».
- Très grande sensibilité de la méthode permettant l'analyse de très faibles quantités (jusqu'au μg) [4].
- Dosage sur un grand nombre d'échantillons simultanément d'un grand nombre d'éléments sur une même prise d'essai, de façon purement instrumentale [5]. De fait la reproductibilité analytique sur des couples d'éléments corrélés dans les milieux naturels présentant une forte covariance (par ex. Th/Ta, Ta/Hf, Tb/Yb) est similaire à celle obtenue sur chacun des éléments et donc avec une variance plus faible que la somme des variances ; ce qui fait de ces couples d'éléments de bons traceurs de l'origine du matériau.

17.5 Conclusions

L'emploi de flux de neutrons très intenses dans les réacteurs nucléaires a permis le développement de l'analyse par activation dans de nombreux domaines : en archéologie [6,7,8], en géologie [3-5], en biologie, en métallurgie. Cette diversité d'emploi est due aux larges possibilités de la méthode. Elle s'applique à la plupart des éléments et permet de doser des teneurs allant du pourcent à la fraction par billion (10^{-9}) sans que la technique de base ait besoin d'être modifiée.

Les qualités propres de la méthode sont la grande sensibilité, l'exactitude, la rapidité, la reproductibilité faisant de l'analyse par activation une méthode de référence pour la détection des traces et ultra-traces.

17.6 Bibliographie

[1] Ph. Albert, L'analyse par radioactivation. Applications des sciences nucléaires, 167 pages. Ed. A. de Visscher, Paris. 1964.

[2] T. El Nimr, F. de Corte, L. Moens, A. Simonits, J. Host, Epicadmium Neutron Activation Analysis (ENAA) based on the K_0 – comparator method. J. Radioanal. and Nucl. Chem. 67, 421- 430, 1981.

[3] D. Piccot, G. Meyer, G. Pinte, Application of short-lived isotopes spectrometry coupled with K_0 standarisation to the neutron activation analysis of geological materials. J. Radioanal. and Nucl. Chem. 108, 133-134, 1993.

[4] L. Raimbault, H. Peycelon, J.L. Joron, Single-crystal trace element analysis in rock-forming minerals by instrumental neutron activation analysis. J. Radioanal. and Nucl. Chem. 216, 2, 221-228, 1997.

[5] J.L. Joron, M. Treuil, L. Raimbault, Activation analysis as a geochemical tool : statement of its capabilities for geochemical trace element studies. J. Radioanal. and Nucl. Chem. 216, 2, 229-235, 1997.

[6] J.L. Joron, « Contribution à l'analyse des éléments en traces dans les roches et les minéraux par activation neutronique. Application à la caractérisation d'objets archéologiques », thèse de doctorat $3^{\text{ème}}$ cycle de l'Université de Paris Sud, 7 juin 1974.

[7] J.L. Joron, A. Demant, V. Darras, Détermination de l'origine d'obsidiennes archéologiques du Michoacan nord-occidental (Mexique), par la géochimie des éléments en traces. C. R. Acad. Sci. Paris Série II. 311, 1513-1520, 1990.

[8] A.M. Desaulty, « Apport des analyses multi techniques à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application aux études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand », thèse de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2009.