

Méthodes radiométriques

R. Guennelon

► **To cite this version:**

| R. Guennelon. Méthodes radiométriques. 5 p., 1968. hal-02859675

HAL Id: hal-02859675

<https://hal.inrae.fr/hal-02859675>

Submitted on 8 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

METHODES RADIOMETRIQUES

R. GUENNELON I.N.R.A. Montfavet

La radioactivité d'un élément permet de le déceler à de très basses concentrations. En effet, si l'on admet qu'avec l'appareillage adéquat, on peut facilement mesurer des activités se manifestant par un nombre d'impulsions totales de l'ordre de 20 coups par minute, on peut y faire correspondre les quantités suivantes, figurant dans la dernière colonne du Tableau ci-dessous.

ELEMENT	ISOTOPE	POIDS D'UNE MICROCURIE	Coups par minute pour 1 microcurie (approximativement)	Poids correspondant à 20 coups/minute en microgramme
P	³² P	3,5 · 10 ⁻⁵	1,8 · 10 ⁻⁵	4 · 10 ⁻¹¹
C	¹⁴ C	0,22	»	2,4 · 10 ⁻⁶
Cl	³⁶ Cl	32,3	»	3,5 · 10 ⁻⁴
K	⁴⁰ K	1,67 · 10 ⁻⁷	»	1,8 · 10 ⁻¹²
Ca	⁴⁵ Ca	5,64 · 10 ⁻⁵	»	6,2 · 10 ⁻¹⁰
Cr	⁵¹ Cr	1,08 · 10 ⁻⁵	»	1,2 · 10 ⁻¹⁰
Mn	⁵⁴ Mn	9,7 · 10 ⁻⁵	»	1,7 · 10 ⁻⁹
Fe	⁵⁵ Fe	4,5 · 10 ⁻⁴	»	5 · 10 ⁻⁹
Co	⁶⁰ Co	8,88 · 10 ⁻⁴	»	9,8 · 10 ⁻⁹
Cu	⁶⁴ Cu	2,61 · 10 ⁻⁷	»	2,8 · 10 ⁻¹²
Zn	⁶⁵ Zn	1,22 · 10 ⁻⁴	»	1,3 · 10 ⁻⁹
Rb	⁸⁶ Rb	1,22 · 10 ⁻⁵	»	1,3 · 10 ⁻¹⁰

Si donc on admet un ordre de grandeur 10⁻⁹ Ng (à l'exception de C et Cl), cela correspond par exemple pour Mn dans un ml de solution à une concentration voisine de 3 · 10⁻¹⁰ M (cela représente environ 1,3 mg pour un million de tonnes). Cet exemple numérique donne une idée de la sensibilité énorme de la détection des radio éléments.

Dans la pratique, on utilise ou on mesure des radioéléments naturels ou artificiels émettant des rayons β ou γ .

RADIOACTIVITE ET DECROISSANCE RADIOACTIVE

L'activité d'une substance est définie par le nombre de désintégrations qu'elle engendre par unité de temps. Une activité d'une curie (Ci) correspond à 3,7 · 10¹⁰ désintégrations par seconde (C P S), on utilise plutôt la microcurie (μ Ci = 10⁻⁶ Ci) et la picocurie (pCi = 10⁻¹² Ci).

La vitesse de désintégration est directement proportionnelle au nombre N d'atomes actifs présents ; comme ceux-ci diminuent, l'activité $A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$,

λ étant le coefficient de proportionnalité ou constante de désintégration.

Si N₀ est le nombre d'atomes présents au temps t = 0, on a :

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt$$

$$\text{Log}_e N = -\lambda t + c$$

$$\text{Log}_e N_0 = c \implies \text{Log}_e \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

La période T d'un élément est le temps $t(1/2)$ nécessaire pour que le nombre d'atomes actifs diminue de moitié.

$$\text{Loge } 0,5 = \lambda t\left(\frac{1}{2}\right) \quad t\left(\frac{1}{2}\right) = T = \frac{\text{Loge } 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$

$$\begin{aligned} N &= N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \\ T &= \frac{0,693}{\lambda} \\ N &= N_0 \cdot e^{-0,693 \frac{t}{T}} \end{aligned}$$

$$N = N_0 \cdot \exp\left(-0,693 \frac{t}{T}\right)$$

La période de ^{14}C est de 5.600 ans, celle de ^{32}P de 14,3 jours, celle de ^{40}K de $1,3 \cdot 10^9$ ans, celle de ^{65}Zn de 245 jours.

L'appareillage utilisé est essentiellement un compteur de radiations, un système d'amplification et un compteur d'impulsions. Le compteur de Geiger n'est pratiquement plus employé car il ne permet pas de discriminer les unes des autres, les radiations d'énergies différentes (provenant d'émetteurs différents). On emploie par contre des compteurs à scintillation, des compteurs à flux gazeux, qui sont dits « proportionnels », car ils donnent naissance à des signaux dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie du rayonnement gamma émis, et peuvent même dans une certaine mesure, donner des réponses différenciées pour le rayonnement bêta.

Il n'est pas possible d'entrer dans le détail des appareils de mesure ; nous donnerons seulement les principes des méthodes radiométriques, aboutissant à des déterminations analytiques.

TRACEURS RADIOACTIFS

La très faible quantité de produit donnant lieu à un rayonnement intense, facilement mesurable, permet, sans modifier un phénomène, de l'incorporer à un système donné. L'utilisation des traceurs se base sur le principe de la dilution isotopique qui postule que l'activité spécifique d'un élément reste la même quelle que soit la forme sous laquelle il se trouve. Par exemple, si un sol est mis en présence d'une solution de Calcium contenant du calcium radioactif (^{45}Ca), cet isotope se répartit entre la solution et le sol de manière à ce que :

$$\frac{{}^{45}\text{Ca} \text{ fixé sur le sol}}{\text{Ca total fixé sur le sol}} = \frac{{}^{45}\text{Ca} \text{ en solution}}{\text{Ca total en solution}}$$

Bien entendu, selon le mode de fixation l'équilibre peut être plus ou moins long à réaliser.

La mesure de ^{45}Ca en solution (Activité du liquide) et la détermination chimique du Ca en solution, suffisent à déterminer le Ca total fixé sur le sol.

Examinons, par exemple, le dosage de SO_4 dans une solution. On précipite SO_4 par une solution de chlorure de Baryum contenant $\text{Ba } 133$; après centrifugation du précipité ou filtration sur millipore, on mesure l'activité de la solution soit N coups par minute. Si N est l'activité de la solution, N_0 le bruit de fond, on a :

$$\left[\text{SO}_4^{--} \right] = 0,7 \frac{N_2 - N_1}{N_1 - N_0} \left[\text{Ba}^{++} \right]$$

$[SO_4^{2-}]$ est la concentration en ions sulfatés, et $[Ba^{++}]$ la concentration en ions Ba^{++} initiale. Le principe de dilution isotopique suppose, dans ce cas, que le rapport $\frac{Ba^{133}}{Ba \text{ stable}}$ est le même dans le précipité et dans la solution surnageante.

De nombreuses techniques basées sur ce principe permettent des analyses rapides et des essais sur de très faibles quantités.

Du point de vue agronomique, on peut étudier ainsi le phosphore isotopiquement diluable d'un sol, le calcium échangeable d'un sol calcaire, la capacité d'échange, etc.

L'utilisation des traceurs permet également de repérer un élément dans un composé déterminé et d'étudier le comportement de ce composé par rapport à un composé où le même élément figure à l'état non marqué.

ANALYSE PAR ACTIVATION

Contrairement à la dilution isotopique qui incorpore des radioéléments à un milieu donné, l'activation crée, par utilisation préalable d'un flux de neutrons, des radioéléments au sein même de la substance analysée. Il s'agit d'une technique extrêmement sensible puisque, selon le tableau précédent 1 μ g de Mn contenu dans un gramme de plante, activé par irradiation, délivrerait une activité de 10^{10} coups par minute. On aura donc, en théorie, une sensibilité moyenne de 10^{-9} μ g, pour un seuil bas de comptage de 1 000 c/min.

En fait, on n'arrive pas une telle sensibilité, car le flux neutronique n'a pas un rendement de 100 % et 1 μ g de Mn présent ne devient pas totalement radioactif.

Le tableau suivant (Activation analysis in Plant Biology par A. FOURCY et al. C E A GRENOBLE) donne quelques limites de sensibilité comparées aux teneurs habituelles des végétaux.

ELEMENT	ISOTOPE	Sensibilité en microgramme par gramme	Teneurs moyennes dans les végétaux en microgramme par gramme
Fe	59	1,3	200
Co	60	0,03	0,2
Zn	65	0,14	30
Na	24	0,1	82
K	42	1	14.000
Rb	86	0,1	10
Cs	134	0,0025	0,15
Ca	47	66	16.000
Sr	85	1	30
Sc	46	0,0002	0,12
La	140	0,0014	0,4
Ba	131	0,3	10

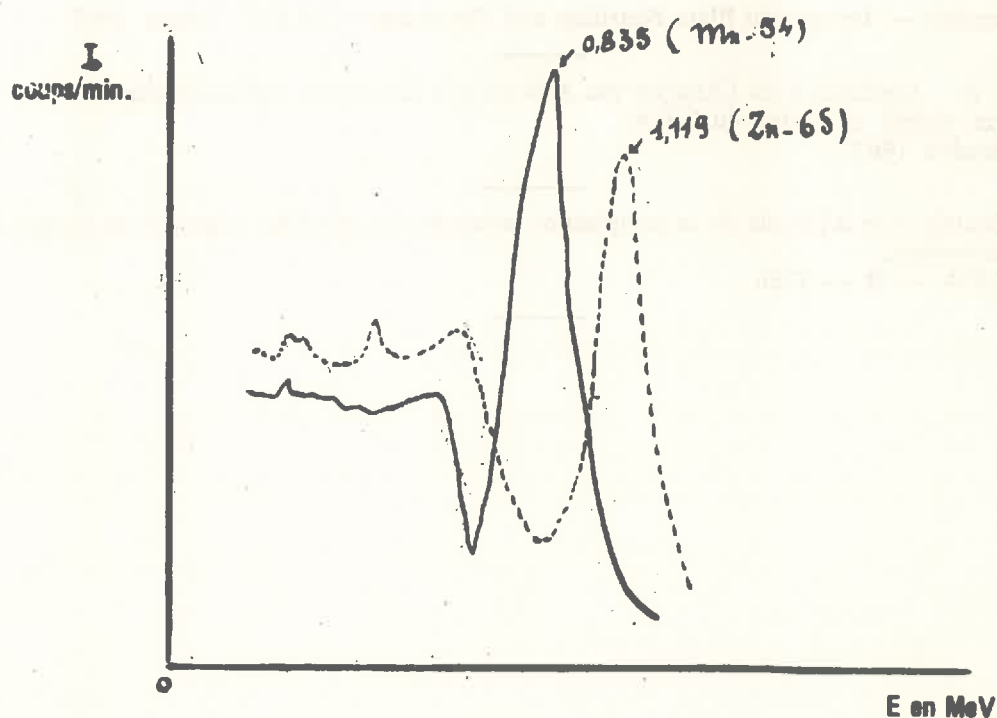
On peut donc voir que la méthode est de 6 fois (cobalt) à 14.000 fois plus puissante dans sa sensibilité que les recherches normales en agronomie ne le demandent.

Elle permet étant presque universelle d'envisager le dosage de tous les éléments y compris sur des échantillons très faibles de l'ordre du milligramme ou moins.

Il ne faut pas toutefois déduire de ces quelques principes que l'analyse par activation ne soit exempte de difficultés pratiques et qu'il suffit de déposer l'échantillon dans un flux de neutrons pour que le problème soit résolu.

En fait, après activation neutronique (accélération de neutrons, ou réacteur), un très grand nombre d'éléments deviennent radioactifs. Il ne peut donc être question de mesurer globalement l'activité gamma de l'échantillon. Dans le cas, le plus favorable, il faut déjà laisser « refroidir » l'échantillon pendant quelques heures à quelques jours (généralement 4 jours). De ce fait beaucoup d'éléments à vie très courte s'éteignent et on peut ainsi diminuer le nombre d'éléments restant à l'état d'isotopes actifs, et parmi eux, ceux qui intéressent le type de recherche.

A la suite de cela, on procède à une mesure de spectrométrie gamma où chaque élément donne naissance à un pic figuratif sur une courbe où l'intensité du rayonnement figure en fonction de l'énergie du photon.



La superposition de toutes les courbes relatives à plusieurs éléments aboutit à une courbe complexe où il est très difficile de mesurer les pics de chaque élément. On peut évidemment y parvenir grâce à un ordinateur ayant en mémoire des courbes standards, ou améliorer le pouvoir de séparation avec des détecteurs à semi-conducteurs (beaucoup plus sélectifs que les compteurs à scintillation). En fait, il est préférable d'adjoindre une technique physico-chimique de séparation ; après mise en solution, on sépare sur résine des groupes d'éléments peu nombreux pour lesquels il est alors possible d'obtenir une courbe spectrométrique moins complexe. C'est ainsi que sur résine amionique Dowex 1, on sépare les complexes chlorhydriques de :

— Fe—59, Co-60, Cu—64, Zn-65, Sb-122 (HCl 8 N)

Puis sur résine cationique, on sépare par élution différentielle de HCl 0, 1N à H Cl 2,1 N,

P, Cr, Na, K, Rb, Cs, Mn, Ca, Sr, Ba et La + Sc.

(Na — 24 et K — 42 de périodes respectives 15 heures et 12,4 heures, très abondants dans l'échantillon irradié, sont déjà très « refroidis » au bout de 4 jours).

La principale critique à faire à la méthode est le coût élevé de l'équipement. A moins de disposer, dans le voisinage, d'une pile ou d'expédier dans un centre spécialisé les échantillons, à l'irradiation, il faut acquérir un générateur de neutrons (qui peut bien sûr, être à la disposition de plusieurs utilisateurs). Le spectromètre gamma lui-même avec ses sondes et ses sorties digitables est également un ensemble onéreux de l'ordre de 100.000 à 150.000 francs.

Cette technique doit donc être effectuée par un laboratoire spécialisé répondant aux demandes de plusieurs services et utilisée lorsque les autres moyens plus classiques ne sont pas en mesure de donner satisfaction.

SOURCES CONSULTÉES

A. FOURCY et al. - Quelques applications de l'analyse par activation neutronique en Biologie Végétale et en Agronomie.

C.E.A. Grenoble — Isotopes in Plant Nutrition and Physiology - I.A.E.A. Vienne 1967

A. FOURCY et al. - Application de l'Analyse par activation à des études radioécologiques.

Bull. Inform. Scient. et Techn. du C.E.A.
N° 119 Octobre 1967

FOURCY — Contribution à l'étude de la composition minérale des matières végétales au moyen de l'analyse par radioactivation.

Rapport C.E.A. — R — 3386.
