

L'analyse par activation aux photons γ et particules chargées

Par PHILIPPE ALBERT

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique* du C.N.R.S., Vitry (France)

Summary

For some elements analysis by thermal neutron activation is impossible or at least not enough sensitive. For exemple boron, carbon, nitrogen and oxygen cannot be determined with high sensitivity (10^{-8}) by neutron activation.

In this article some results of a study of the possibilities in activation analysis with γ photons and charged particles are reported. The conditions for γn activation of oxygen, nitrogen and carbon in trace analysis are given and the possibilities of γ activation analysis for some other elements are discussed.

Attention is drawn to the interest of developping the charged particles activation analysis not only for gases (O, N, C) but also for boron, titanium, iron and a large number of other elements.

Finally a study on oxygen activation analysis in aluminium is reported as an example which may show one can proceed

to find the best conditions for a charged particles activation analysis in one particular material.

Introduction

L'analyse par activation dans les neutrons et la mesure de la radioactivité naturelle peuvent permettre le dosage très sensible de 84 éléments. Sur le diagramme de la fig. 1 on distingue les 3 catégories d'éléments:

* Ce travail est extrait en grande partie de la thèse de Mme M. DEYRIS et de recherches en collaboration avec MM. E. SCHWEIKERT et C. REVEL.

| | |
|---|--|
| H | He |
| Li Be | B C N O F ⁷ Ne ⁷ |
| Na ¹⁰ Mg ⁸ | Al ⁹ Si ⁸ P ⁹ S ⁸ Cl ⁹ A ⁹ |
| K ⁹ Ca ⁷ Sc ¹¹ Ti ⁸ V ¹¹ Cr ⁸ Mn ¹² Fe ⁷ Co ¹⁰ Ni ⁸ Cu ¹⁰ Zn ⁸ Ga ¹⁰ Ge ⁸ As ¹¹ Se ⁹ Br ¹⁰ Kr ⁸ | |
| Rb ¹⁰ Sr ⁸ Y ¹⁰ Zr ⁷ Nb ⁹ Mo ⁹ Tc* Ru ⁹ Rh ¹¹ Pd ¹⁰ Ag ⁹ Cd ⁹ In ¹² Sn ⁹ Sb ¹⁰ Te ⁹ I ¹¹ Xe ⁸ | |
| Cs ¹⁰ Ba ⁹ La ¹¹ Hf ¹⁰ Ta ¹⁰ W ¹¹ Re ¹¹ Os ¹⁰ Ir ¹² Pt ⁹ Au ¹³ Hg ¹⁰ Tl ⁸ Pb ⁶ Bi ⁸ Po* At* Rn* | |
| Fa* Ra* Ac* | |
| Ce ⁹ Pr ¹¹ Nd ⁹ Pm* Sm ¹² Eu ¹³ Gd ¹⁰ Tb ¹⁰ Dy ¹³ Ho ¹² Er ¹⁰ Tm ¹¹ Yb ¹¹ Lu ¹² | |
| Th ¹⁰ Pa* U ¹¹ | |

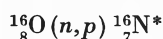
Fig. 1. Tableau des sensibilités de dosages par les réactions (n, γ) en neutrons thermiques

1) en caractères «italiques» les éléments [8] dont le dosage par réactions (n, γ) est pratiquement impossible à des concentrations inférieures à 10⁻⁶ (1 p.p.m.);

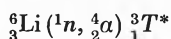
2) en caractères gras avec «astérisques» les éléments [9] dont la radioactivité naturelle est très grande et permet la détection à de très faibles concentrations;

3) pour tous les autres éléments les chiffres en «exposant» indiquent approximativement les sensibilités de dosage possibles par réactions (n, γ) dans un flux de 10¹³ neutrons thermiques par cm² et par seconde. Ainsi un exposant 6 signifie qu'il est possible de détecter 10⁻⁶ g de cet élément.

Bien entendu il est par exemple possible de doser quelques p.p.m. d'oxygène en irradiant 10 à 20 grammes de métal dans les neutrons de 14 MeV au flux maximal produit avec des cibles tritiées neuves en utilisant la réaction:



Il est aussi possible d'envisager le dosage du lithium par la réaction en neutrons thermiques:



Mais il faut aussi reconnaître que dans bien des cas pratiques on ne pourra pas obtenir les sensibilités «théoriques» de dosage par activation du fluor (²⁰F* a une période de 11 sec seulement), du Néon (T = 38 sec), de l'aluminium (T = 2,3 min), du magnésium (T = 10 min et σ = 0,003), du titane (T = 5,8 min et σ = 0,007) et du plomb (T = 3,3 h et σ = 0,00025).

Or certaines réactions nucléaires produites par les photons γ de hautes énergies et les particules chargées (p, d, T, ³He, ⁴He) permettent d'envisager des dosages très sensibles de: B, C, N, O, F, Ti, Fe, etc. par des radioisotopes de périodes convenables.

Nous rappellerons que dès 1938, SEABORG et LIVINGOOD¹ dosèrent 10⁻⁶ de gallium dans le fer par la réaction: ⁶⁹Ga (d, p) ⁷⁰Ga*.

L'activation par les photons γ fut signalée pour la première fois en 1934 par CHADWICK et GOLDHABER².

¹ G. T. SEABORG et J. J. LIVINGOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 1784.

² J. CHADWICK et M. GOLDHABER, *Nature* 134 (1934) 237.

L'emploi des photons γ de haute énergie pour l'analyse par activation de O, C, N en chimie fut proposé dès 1954 par BASILE, HURE, LEVEQUE et SCHUHL³.

A. Analyse par activation dans les photons γ de 15 A 30 MeV

En 1960 notre groupe de recherche au C.E.C.M. de Vitry (C.N.R.S.) en collaboration avec le groupe de ENGELMANN au S.R.M.P.C. de Saclay (C.E.A.) entreprirent une étude systématique des possibilités de dosages de traces d'oxygène, de carbone, d'azote et d'autres éléments par irradiation dans les photons γ de haute énergie produits par le freinage d'électrons de 18 à 28 MeV. Ces électrons étaient portés à ces énergies par un accélérateur linéaire, seul appareil qui peut produire des faisceaux d'électrons assez intenses pour obtenir les sensibilités de dosages désirées (10⁻⁸ = 0,01 p.p.m.).

L'analyse par activation dans les photons γ présente un triple intérêt.

a) *L'irradiation est souvent très sélective.* En effet par un choix convenable de l'énergie maximale des photons γ (énergie des électrons) on peut favoriser la production de réactions (γ, n) sur les éléments que l'on veut doser et leurs proches voisins. On obtiendra ainsi comme par les réactions (n, γ) des isotopes radioactifs des éléments à doser sans risques d'interférences par réactions nucléaires plus complexes sur les éléments voisins. Ainsi pour des photons γ de 10 MeV à 70 MeV⁴ les réactions les plus probables sont (γ, γ') et (γ, n) et les sections efficaces sont également les plus grandes comme le montrent les tableaux 1 et 2.

Tableau 1. σ_{γ totale} = σ_{γγ'} + σ_{γn} + σ_{γp} + σ_{γpn} + σ_{γ2n} + σ_{γσ} pour Z = 50 en fonction de l'énergie des photons

| Energie γ en MeV | 5 | 10 | 20 | 30 | 70 |
|------------------|-----|----|-----|----|----|
| σ en millibarns | 0,5 | 1 | 120 | 20 | 10 |

Tableau 2. Probabilités relatives des différentes réactions produites par des photons γ de 10 à 70 MeV

| σ _γ | σ _{γγ'} | σ _{γn} | σ _{γp} | σ _{γα} |
|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 100 | 10 | 90 | 0,1 | 0,0005 |

D'ailleurs NATHANS et HALPERN⁵ ont bien montré que les sections efficaces maximales des réactions (γ, n) sont obtenues pour des photons γ de 10 à 30 MeV, l'activation des éléments les plus légers (C, N, O) exigeant les plus grandes énergies.

³ R. BASILE, J. HURE, P. LEVEQUE et C. SCHUHL, *C. R. Acad. Sci.* 239 (1954) 422.

⁴ E. SCHWEIKERT et PH. ALBERT, *Radiochemical Methods of Analysis*, IAEA, Vienne 1965, p. 323.

⁵ R. NATHANS et J. HALPERN, *Physic. Rev.* 93 (1954) 437.

b) *Les photons γ sont très pénétrants.* Ce fait distingue très nettement l'analyse dans les photons γ des dosages par irradiation dans les particules chargées. Il en résulte notamment une beaucoup plus grande simplicité d'éta-lonnage et la possibilité d'irradier des quantités assez grande d'échantillons.

c) *La possibilité de doser des éléments qui ne peuvent l'être par activation dans les neutrons.* Ainsi on peut doser l'oxygène, le carbone, l'azote et le fluor notamment avec des sensibilités très grandes qui ne sont pas atteintes, même par irradiation dans les neutrons rapides.

I. Dosages de l'oxygène, du carbone et de l'azote

Nos premières expériences⁶ ont concerné l'étude des possibilités de dosage de l'oxygène, du carbone et de l'azote. Les courbes de la fig. 2 montrent bien qu'il est

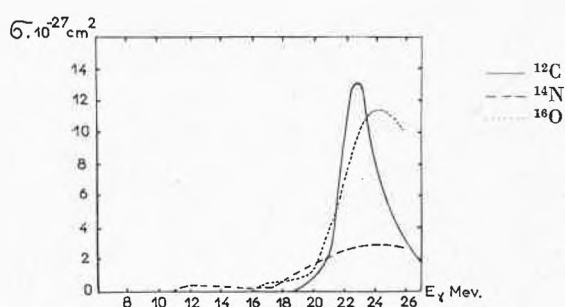


Fig. 2. Variation des sections efficaces des réactions (γ, n) sur l'oxygène, le carbone et l'azote pour des photons γ de 10 à 28 MeV

nécessaire, pour réaliser des dosages très sensibles d'irradier les échantillons dans des faisceaux de photons γ d'énergies maximales de 20 à 30 MeV.

Pour un courant moyen de 50 microampères d'électrons de 28 MeV les sensibilités expérimentales obtenues sont de l'ordre de 0,2 à 0,5 p.p.m. pour le carbone et l'azote séparés respectivement par combustion en CO_2 et par distillation Kjeldahl de NH_3 .

Le dosage de l'oxygène n'a été effectué jusqu'ici que par mesure directe des paires de γ de 511 keV émis à 180° en coïncidence par $^{15}\text{O}^*$ (annihilation des β^+). Dans ces conditions la limite de sensibilité dépend essentiellement du matériau analysé. Ainsi dans le fer et le zirconium par exemple le dosage de faibles concentrations d'oxygène est impossible car il se forme du $^{53}\text{Fe}^*$ de 9 min de période et du $^{89}\text{Zr}^*$ de 4,4 min de période et tous les deux émetteurs β^+ . De même dans l'aluminium le dosage de moins de 50 p.p.m. d'oxygène n'est pas possible car l'activité de $^{27}\text{Mg}^*$ ($T = 9,5$ min $E_\gamma = 0,84$ MeV) empêche la détection des γ 511 KeV même en coïncidence. Ce radioisotope est produit selon la réaction $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}^*$ par les neutrons rapides créés par les réactions (γ, n) .

⁶ PH. ALBERT, CH. ENGELMANN, S. MAY et J. PETIT, C.R. Acad. Sci. 254 (1962) 119.

Nous noterons que S. MAY a pu montrer qu'il est possible de déceler 50 p.p.m. d'oxygène en analyse non destructive du graphite par irradiation à l'accélérateur linéaire de Saclay avec des photons γ d'énergie maximale inférieure à 18 MeV⁷.

ENGELMANN qui a étudié de nombreux dosages non destructifs de l'oxygène par la réaction (γ, n) a montré que la plus gênante interférence de période peut provenir du soufre par la réaction $^{32}\text{S}(\gamma, pn)^{30}\text{P}^*$ et du phosphore par la réaction $^{31}\text{P}(\gamma, n)^{30}\text{P}^*$ car le radioisotope produit a une période de 2,56 min^{8, 9}.

Pour des énergies γ supérieures à 20,4 et 27,4 MeV¹⁰ les réactions $\text{Ne}(\gamma, an)^{15}\text{O}^*$ et $^{19}\text{F}(\gamma, tn)^{15}\text{O}^*$ pourraient donner une interférence nucléaire gênante^{10, 11}.

ENGELMANN a montré au cours de ces récentes années passées qu'il peut doser l'oxygène en analyse non destructive dans le beryllium pur avec une sensibilité de 0,1 à 5 p.p.m. selon la pureté du métal et les conditions d'irradiation¹². Il peut également doser l'oxygène avec cette sensibilité dans le lithium, le bore, le calcium et le sodium suffisamment purs.

L'étude expérimentale des dosages de carbone et d'azote est actuellement poursuivie par notre groupe (G. REVEL et TH. CHAUDRON) et celui de CH. ENGELMANN (B. FRITZ, J. GOSSET). Pour ces éléments les séparations chimiques sont plus facilement réalisables car les périodes sont plus longues (20,5 min et 10 min). Les seules interférences nucléaires possibles pour des γ d'énergie inférieure à 29 MeV seraient dues à la réaction $^{16}\text{O}(\gamma, an)^{11}\text{C}^*$ dont le seuil est à 26 MeV¹⁰ et à la réaction $^{14}\text{N}(\gamma, t)^{11}\text{C}^*$ dont le seuil est à 22,7 MeV^{10, 11}.

Pour l'azote on doit penser à la réaction $^{16}\text{O}(\gamma, t)^{13}\text{N}^*$ de seuil 25 MeV^{10, 11}.

Nous rappellerons que l'avantage essentiel de ces analyses par activation est de permettre l'élimination de toute interférence dans le dosage des impuretés adsorbées dans la couche superficielle des échantillons qui sont *décapés après l'irradiation*. Ce décapage n'est pas possible sans une perte de sensibilité inadmissible dans le cas du dosage aux neutrons rapides par la réaction $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}^*$ ($T_N = 7,35$ sec).

II. Possibilités générales d'analyse par activation dans les photons γ

L'activation dans les photons γ présente aussi un très grand intérêt pour le dosage de nombre d'autres éléments.

⁷ S. MAY, Rapport CEA, DFC, PCA, CCA 61, 136 SM/CL, 31 Octobre 1961.

⁸ CH. ENGELMANN, Thèse Paris, 9 Juin 1964; Rapport CEA 2559 (1964).

⁹ CH. ENGELMANN, Radiochemical Methods of Analysis, IAEA, Vienne 1965, p. 341.

¹⁰ R. J. HOWERTON et coll., Threshold for Gamma Induced Reactions, UCRL 14006, Sept. 14, 1964.

¹¹ CH. ENGELMANN, Preprints IMR Symposium National Bureau of Standards, 3-7 Octobre 1966, Gaithersburg, p. 321.

ENGELMANN^{8,9} a étudié les réactions (γ, n) sur le phosphore, le fluor, le potassium, le cuivre, le fer, le chlore, le zirconium, le sodium, la réaction (γ, pn) sur le soufre et la réaction (γ, an) sur le sodium.

SCHWEIKERT⁴ a étudié les possibilités de dosage après irradiation dans les photons γ de 18 à 27 MeV pour 24 éléments*.

Le tableau des sensibilités de dosages possibles de la fig. 3 résume l'ensemble des résultats de ces études.

LIMITES DE DÉTECTION

X 1 à 10 μg X 10⁻² à 10⁻¹ μg
X 10⁻¹ à 1 μg X 10⁻³ à 10⁻² μg
X 10⁻⁴ à 10⁻³ μg

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | |
|------|----|----|-----|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----|
| I | H | | | | | | | | He | |
| II | Li | Be | B | C ¹² | N ¹⁴ | O ¹⁶ | F ¹⁹ | | Ne | |
| III | Na | Mg | Al | Si ²⁸ | P ³¹ | S ³² | Cl ³⁵ | | Ar | |
| IV | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr ⁵² | Mn ⁵⁵ | Co ⁵⁹ | Ni ⁵⁸ | |
| V | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | | Kr | |
| VI | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd |
| VII | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | | Xe | |
| VIII | Cs | Ba | Tl | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt |
| IX | Au | Hg | Pb | Bi | Po | At | | | Rn | |

Fig. 3. Tableau des sensibilités de dosages par les réactions nucléaires produites dans les photons γ de 18 à 27 MeV

- courant moyen d'électron 50 microampères,
- activation à saturation ou d'une durée maximale de 8 jours,
- mesure de 100 imp. min pour les isotopes de période 6 jours,
- mesure de 500 imp./600 min pour les isotopes de périodes longues

Nous montrerons à titre d'exemple l'intérêt des dosages de fluor et de nickel par les réactions (γ, n) .

Nous avons déjà remarqué que l'isotope du fluor créé par réaction (n, γ) a une période de 11 sec, ce qui limite considérablement les possibilités d'application pratique dans beaucoup de cas. En irradiation dans les photons d'énergie maximale de 22 MeV⁸ le dosage du fluor par réaction (γ, n) est spécifique et très sensible (de l'ordre de 10⁻² μg). Comme la séparation chimique du fluor est facilement réalisée par distillation et entraînement à la vapeur de SiF₆H₂¹³ on peut ainsi doser de très faibles quantités de fluor même dans des matériaux qui acquièrent une forte radioactivité dans l'irradiation en photons γ . C'est donc la méthode de dosage par activa-

tion du fluor la plus générale et la plus simple en même temps que très sensible.

CUYPERS¹⁴ a montré qu'il n'est pas possible de doser des très faibles traces de nickel dans le cuivre par activation en neutrons thermiques ou rapides à cause des réactions $^{63}\text{Cu}(n, \gamma) ^{64}\text{Cu} \rightarrow \beta^+ \rightarrow ^{64}\text{Ni}$ — $^{65}\text{Cu}(n, p) ^{65}\text{Ni}^*$ qui empêchent l'emploi de la réaction $^{64}\text{Ni}(n, \gamma) ^{65}\text{Ni}^*$ et de la réaction $^{63}\text{Cu}(n, \alpha) ^{60}\text{Co}^*$, car l'activité de cet isotope empêche de déceler une faible activité de $^{58}\text{Ni}^*$ créé par les neutrons rapides selon la réaction $^{58}\text{Ni}(n, p) ^{58}\text{Co}^*$. Par contre la réaction en photons: $^{58}\text{Ni}(\gamma, n) ^{57}\text{Ni}^*$ permet un dosage très sensible avec séparation chimique car $^{57}\text{Ni}^*$ a une période de 36 heures et émet un rayonnement β^+ . En irradiant à saturation on peut doser à l'accélérateur linéaire de Saclay 0,01 p.p.m. de nickel. Citons aussi les travaux du groupe de la «Général Atomic» à San Diego (Californie)¹⁸ qui dose l'oxygène dans le beryllium, le carbone dans le tungstène et l'iode dans des produits pharmaceutique.

B. Analyse par activation dans les particules chargées

Bien qu'il ne soit peut-être pas impossible de séparer chimiquement l'oxygène 15 créé par la réaction (γ, n) , la courte période de cet isotope (2,1 min) sera toujours un handicap sérieux pour le dosage de très faibles concentrations de cet élément. De plus l'emploi des photons γ est surtout adapté à des dosages concernant la totalité d'un échantillon massif. Par contre:

1° On sait que les irradiations dans les protons¹⁵, les hélions 4 et 3¹⁶ et les tritons¹⁷ peuvent permettre des dosages extrêmement sensibles (de 10⁻⁸ à 10⁻⁹) de l'oxygène sur des petites quantités de matériau (50 mg à 0,5 g).

2° En raison de la faible pénétration des particules chargées dans la matière on pourra envisager, selon leur énergie, des dosages concernant seulement la pellicule superficielle

3° ou atteignant les couches profondes d'un échantillon.

4° On pourra aussi envisager l'analyse d'une très petite surface de l'échantillon puisque les faisceaux de particules chargées peuvent être focalisés par des lentilles électromagnétiques.

A titre d'exemple nous limiterons l'essentiel de notre exposé, pour cette partie du sujet, à l'étude que nous avons faite du dosage de l'oxygène dans l'aluminium pur.

Cependant avant de traiter cette question nous ne voulons pas oublier de montrer que l'analyse par activation dans les particules chargées peut résoudre bien d'autres problèmes de dosages de traces que celui de l'oxygène.

* Depuis la rédaction de cet article nous avons appris que le groupe d'analyse par activation de Harwell utilise un accélérateur linéaire pour effectuer de nombreux dosages par irradiation dans les photons γ (40).

¹² CH. ENGELMANN, *Bull. Soc. Chim. France*, Journée Chimie analytique du 15 Octobre 1965, Paris, à paraître, *Rapport CEA, DM 1493*, 3 Juin 1966.

¹³ L. FOURNET, *Ann. Chim. 13* (1962) p. 763; Mme M. DEYRIS, Thèse Paris 1966, à paraître.

¹⁴ M. CUYPERS, *Ann. Chim. 13* (1964) p. 509.

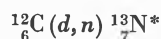
¹⁵ J.P. BLASER, F. BOEHM, P. MARMIER et P. Scherrer, *Helv. Physica Acta 24* (1951) 465; B.A. THOMPSON, *Anal. Chem.* 33 (1961) 583.

¹⁶ K. SAITO et coll., *Inst. J. Appl. Rad. Isotopes 14* (1963) 357; S.S. MARKOWITZ et J.D. MAHONY, *Anal. Chem.* 34 (1962) 329.

¹⁷ R.H. OSMOND et A.A. SMALES, *Anal. Chim. Acta 10* (1954) 117; H.J. BORN et N. RIEHL, *Angew. Chemie 16* (1960) 559.

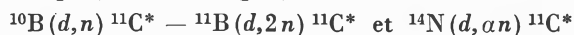
¹⁸ G.H. ANDERSEN, V.P. GUINN et D.M. SETTLE, *Congrès de l'American Nuclear Society*, Denver, 22 Juin 1966.

Dès 1953 nous avons montré en collaboration avec P. SÜE et G. CHAUDRON¹⁹ la possibilité de doser 0,1 p.p.m. de carbone dans le fer par irradiation dans les deutons de 6,7 MeV du cyclotron du Collège de France en utilisant la réaction :



Dans un article de 1961²⁰ nous avons rappelé les méthodes connues à cette époque pour doser le carbone, l'azote, l'oxygène.

Les recherches de ENGELMANN^{8, 12, 21, 22, 23, 24}, ont, entre autres, concerné les dosages de bore et d'azote par les réactions :



R. A. GILL²⁵ et H. ROMMEL²⁶ ont également étudié ce problème des dosages de bore et d'azote par ces réactions. H. J. M. BOWEN et D. GIBBONS²⁷ dans leur livre citent un grand nombre d'exemples qui montrent l'importance que peut atteindre l'analyse par les particules chargées. Mais d'autres articles de S. S. MARKOWITZ et J. D. MAHONY²⁸, D. M. HOLM²⁹, E. RICCI et R. L. HAHN^{30, 31}, E. L. STEELE et coll.³², PH. ALBERT et coll.³³ sont apparus depuis, qui montrent que l'on peut attendre une grande extension de l'application de cette méthode aussi bien en utilisant les hélions 3 que les protons³⁴. C'est ainsi que les irradiations

dans les protons de 17 MeV permettent des dosages de titane et de fer dans l'aluminium beaucoup plus sensibles que les irradiations en neutrons thermiques ou rapides.

I. Choix des méthodes d'analyse par activation et étalonnage des dosages

Choix des réactions nucléaires

Nous avons cherché les réactions nucléaires des particules chargées produisant avec l'oxygène un radioisotope de période assez longue pour permettre un décapage soigné de l'échantillon et une séparation chimique de cet isotope, sans diminution de la sensibilité du dosage. Il était en effet peu probable que l'on puisse espérer obtenir pour tous les métaux un dosage non destructif et en particulier quand il faut doser de très faibles concentrations d'oxygène (< 0,1 p.p.m.).

Parmi les réactions nucléaires bien connues celles que nous avons envisagées sont :



Elle produisent toutes du fluor 18 de période 109,7 min et émetteur β^+ .

Nous n'avons pas considéré que les réactions produites par les protons ou les deutons ou les hélions 3 et qui donnent ${}^{15}\text{O}^*$, ${}^{13}\text{N}^*$, ${}^{14}\text{O}^*$, ${}^{17}\text{F}^*$ et ${}^{20}\text{F}^*$ étaient intéressantes. Les périodes de ces isotopes sont trop courtes et surtout l'irradiation de l'azote ou du carbone peuvent donner ces mêmes radioisotopes ce qui entraîne des risques d'interférence beaucoup trop grands.

Nous n'avons pas encore étudié les possibilités de la réaction : ${}^{16}_8\text{O}(d, \gamma){}^{18}_9\text{F}^*$, ni effectué d'expériences en utilisant la réaction (2). En effet nous estimons qu'il n'est pratiquement pas possible d'utiliser de façon valable les tritons créés par la réaction ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{T}$ car ceux-ci ont une énergie trop faible ($\sim 2,6$ MeV). Il faudrait pouvoir accélérer directement les tritons de 5 à 10 MeV pour obtenir une pénétration suffisante.

Par contre nous avons étudié les possibilités d'utiliser les réactions (1), (3) et (4) pour doser l'oxygène dans l'aluminium très pur^{20, 35}.

La mise au point d'un dosage comportera quatre recherches successives préliminaires.

1) construction de la « courbe d'activation » de l'oxygène dans le métal pour la réaction nucléaire envisagée et choix de l'énergie la plus favorable au dosage ;

2) recherche théorique des réactions nucléaires pouvant produire du fluor 18 par irradiation de l'aluminium ou de ses impuretés à l'énergie choisie ;

3) étude expérimentale de la possibilité d'une analyse non destructive ;

³⁵ PH. ALBERT, Rapports de Missions à Geldrop (Pays Bas) (1) et au Lawrence Radiation Laboratory de Berkeley (USA) (2) en 1964, 1965, 1966, C.E.C.M. du C.N.R.S., Vitry.

¹⁹ PH. ALBERT, G. CHAUDRON et P. SÜE, *Bull. Soc. Chim. France* 20 C (1953) 697; PH. ALBERT, *Ann. Chim.* 13 (1956) 827.

²⁰ PH. ALBERT, *Proceedings 1961, International Conference, "Modern Trends in Activation Analysis"*, Texas, College Station, Texas A and M University, p. 78.

²¹ CH. ENGELMANN, *Radiochemical Methods of Analysis*, IAEA, Vienne 1965, p. 405.

²² CH. ENGELMANN et G. CABANE, *Proceedings 1965, International Conference, "Modern Trends in Activation Analysis"*, Texas College Station, Texas A and M University, p. 331.

²³ CH. ENGELMANN, B. FRITZ, J. GOSSET, P. GRAEFF et M. ROMEGGIO, *Rapport CEA, DM 1575*, 20 Juin 1966.

²⁴ CH. ENGELMANN, J. GOSSET et Mlle M. LOEUILLET, *Communication aux Journées Métallurgiques d'automne de la Société Française de Métallurgie*, Octobre 1965, Paris, *Rapport CEA, SRMPC, DM 1489*, 31 Mai 1966.

²⁵ R. A. GILL, *AERE - C/R 2758* (1958).

²⁶ H. ROMMEL, *Anal. Chim. Acta* 34 (1966) 427.

²⁷ H. J. M. BOWEN et D. GIBBONS, *Radioactivation Analysis*, Oxford Clarendon Press 1963.

²⁸ S. S. MARKOWITZ et J. D. MAHONY, *Anal. Chem.* 34 (1962) 329.

²⁹ D. M. HOLM et coll., *Observation of the Microscopic Distribution of Oxygen and Carbon in Metals by ${}^3\text{He}$ Activation*, Fifth International Meeting of the Society for Applied Spectroscopy, 1966.

³⁰ E. RICCI, R. L. HAHN, J. E. STRAIN et F. F. DYER, ${}^3\text{He}$ activation analysis, *Proceedings 1965, International Conference "Modern Trends in Activation Analysis"*, Texas College Station, Texas A and M University, p. 200.

³¹ E. RICCI et R. L. HAHN, *Anal. Chem.* 37 (1965) 742; *Congrès de l'American Nuclear Society*, Denver, 22 Juin 1966; R. L. HAHN et E. RICCI, *Physic. Rev.* 146 (1966) 650.

³² E. L. STEELE et coll., *Report G. A. 6568*, July 15 (1965), General Atomic USAEC Contract. A. T. (04-3) 167.

³³ PH. ALBERT, Mme M. DEYRIS et G. REVEL, *C. R. Acad. Sci.* 262, *Série C* (1966) p. 1775; Mme M. DEYRIS et PH. ALBERT, *C. R. Acad. Sci.* 262, *Série C* (1966) p. 1675.

³⁴ E. SCHWEIKERT et PH. ALBERT, *C. R. Acad. Sci.* 262, *Série C* (1966) 87; E. SCHWEIKERT et PH. ALBERT, *C. R. Acad. Sci.* 262, *Série C* (1966) 342.

4) comparaison des résultats obtenus par deux méthodes d'irradiation différentes pour des concentrations très faibles en oxygène afin de vérifier l'absence de toute radioactivité interférente.

« Courbes d'activation » de l'oxygène dans l'aluminium et étalonnage du dosage

Ces courbes permettent de calculer la sensibilité du dosage en fonction des conditions d'irradiation choisies. Elles sont nécessaires pour étalonner un dosage. Le calcul de la teneur en oxygène se fera, par exemple, en utilisant la notion « d'épaisseur équivalente ».⁸

Pour tracer une « courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium » on irradie successivement des empilements de feuilles minces de micas et de métal disposées comme les représente le schéma de la fig. 4. En utilisant des feuilles d'aluminium dont l'épaisseur croît progressivement on obtient les valeurs des rapports A/A_0 nécessaires pour construire toute la courbe d'activation relative de l'oxygène dans le métal. La radioactivité A_0 qui est prise comme unité arbitraire est l'activité spécifique de l'oxygène irradié dans la 3^e feuille de mica placée devant l'échantillon au cours de l'irradiation. L'aire de la surface délimitée par la « courbe d'activation » (courbe en trait continu) est proportionnelle à l'activité totale de fluor 18 créée par l'irradiation de l'oxygène dans l'échantillon d'aluminium. On définit l'« épaisseur équivalente »

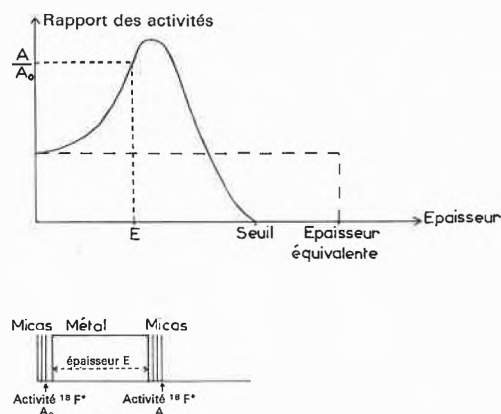


Fig. 4. Schéma de principe définissant l'« épaisseur équivalente »

valente » comme celle d'un échantillon fictif pour lequel l'activation de l'oxygène serait uniforme et égale dans toute son épaisseur à celle qui est produite à sa surface. Dans le schéma de la fig. 4 l'épaisseur équivalente est la longueur du rectangle en traits interrompus de même aire que celle délimitée par la « courbe d'activation ».

La concentration en oxygène est calculée alors avec la formule suivante :

$$\text{Concentration en oxygène} = \frac{A_{Al}}{A_{\text{étalon}}} \cdot \frac{1}{e \rho S} \quad (1)$$

en 10^{-6} (p.p.m.)

A_{Al} = activité du $^{18}\text{F}^*$ de l'échantillon après décapage, imp./min
 $A_{\text{étalon}}$ = activité spécifique de l'étalon mica, imp./min/ $\mu\text{g O/cm}^2$
 ρ = masse spécifique de l'aluminium, g/cm³
 S = surface irradiée délimitée par un diaphragme, cm²
 e = épaisseur équivalente de l'échantillon décapé, cm

Un dosage comportera l'irradiation d'un échantillon d'aluminium devant lequel on placera 3 feuilles minces de mica. On intercalera un disque diaphragme entre les 3 micas et l'échantillon. Cet empilement sera fixé par un disque diaphragme épais, centré sur le 1^{er} et qui délimite la surface irradiée. Le support d'échantillon sera refroidi par une circulation d'eau.

Après l'irradiation on mesure la radioactivité du fluor 18 dans la 3^e feuille de mica étalon (cette feuille perd autant de fluor 18 par recul qu'elle en recueille de la 2^e feuille).

L'échantillon d'aluminium est décapé sur une épaisseur de 20 à 25 microns par face. Sa radioactivité est mesurée. Les photons γ de 511 keV produits par annihilation des β^+ et émis par « paires » à 180° sont comptés en coïncidence.

On suit la décroissance de cette radioactivité et on calcule celle de période 110 min du fluor 18 ou on sépare celui-ci par distillation de SiF_6H_2 .

Enfin on peut calculer la teneur apparente en oxygène en appliquant la formule ci-dessus (1).

II. Etude des possibilités de dosage par irradiation dans les protons

1) La courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium par la réaction $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}^*$ est représentée fig. 5. La courbe en trait continu est celle tracé par ENGELMANN^{35(1),36} pour des irradiations dans les protons de 19 MeV et celle en trait interrompu est déduite des résultats de BLASER et MARMIER¹⁵.

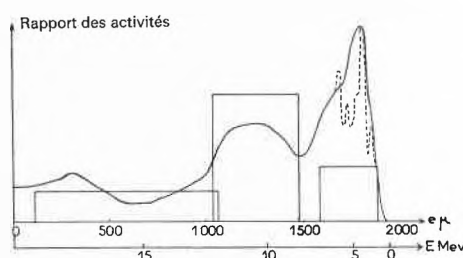


Fig. 5. Comparaison de la radioactivité de période voisine de 110 min décelée dans l'aluminium et de celle du $^{18}\text{F}^*$ créée par la réaction $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}^*$ pour 3 domaines d'énergie. L'énergie initiale des protons est de 19 MeV

On remarquera que pour 19 MeV le parcours des protons est de l'ordre de 2000 microns dans l'aluminium mais l'épaisseur équivalente est de 3400 microns. Pour les protons de 9 MeV l'épaisseur équivalente est de 640 microns.

2) La réaction interférente possible est celle de protons sur le fluor : $^{19}\text{F}(p,pn)^{18}\text{F}^*$ dont le seuil est à 9 MeV³⁶. Mais également les irradiations dans les protons de 19 MeV produisent des activités importantes de $^{27}\text{Mg}^*$ et $^{24}\text{Na}^*$ par des réactions secondaires (n,p) et (n,α).

³⁶ CH. ENGELMANN, *Rapport C. E. A., DM 1380*, 20 Mai 1964.

3) *Nous avons donc irradié l'aluminium à 10 MeV.* L'épaisseur décapée après l'irradiation était de 100 microns aussi l'aluminium dont on mesurait l'activité avait été irradié par des protons de *moins de 9 MeV*. De toutes façons la teneur en fluor de nos échantillons est inférieure à 0,5 p.p.m. et donc l'interférence est négligeable.

Dans ces conditions l'étude montre que l'on a des courbes de décroissance qui peuvent se décomposer en trois périodes 20–24 min, 100–145 min, 5 à 8 h. Le Professeur MARMIER de l'Institut de Physique Nucléaire (E.T.H.) de Zurich qui a étudié certains de nos échantillons a trouvé pour des irradiations dans des protons de 8 MeV des courbes très belles se décomposant en périodes de 110 min et de 8 h³⁷. Dans l'aluminium pur de double électrolyse nous avons ainsi trouvé en analyse non destructive 20–25–30 p.p.m. d'oxygène apparent. Pour le même métal le Professeur MARMIER a trouvé 19 ± 3 p.p.m.

4) *Les comparaisons* de ces résultats à ceux trouvés par irradiation dans les hélions 3 ou les particules α ne sont pas satisfaisantes.

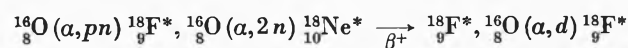
Nous avons donc effectué quelques dosages avec séparation chimique du fluor 18 par distillation avec entraînement à la vapeur d'eau de SiF_6H_2 . Dans nos conditions d'irradiation sur ces mêmes échantillons d'aluminium nous ne pouvons déceler de $^{18}\text{F}^*$ et la limite des sensibilités est de 0,7 à 1,2 p.p.m.

Pour avoir un autre critère d'identification de la production de la réaction $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}^*$ nous avons irradié un empilement de 3 feuilles d'aluminium dans les protons de 19 MeV. La comparaison des activités des 3 feuilles après décapages montre que celles-ci ne sont pas en accord avec les valeurs que l'on devrait obtenir d'après la courbe d'activation de l'oxygène aux énergies correspondant à l'irradiation de chaque feuille (fig. 5).

Nous n'avons pas pu trouver quelles sont les impuretés de ce métal très pur qui peuvent expliquer la période de 100 à 145 min trouvée dans nos courbes de décroissance de l'activité de l'aluminium de double électrolyse très pur irradié dans les protons. Ces éléments sont éliminés par la purification par zone fondue puisque les teneurs apparentes en oxygène sont généralement plus faibles dans les échantillons de métal de zone fondue.

III. Etude des possibilités de dosage par irradiation dans les particules α

1) *La courbe d'activation* de l'oxygène dans l'aluminium par les réactions:



est représentée fig. 7. Cette courbe a été construite par ENGELMANN⁸.

Pour 44 MeV le parcours des α est de 745 microns mais l'épaisseur irradiée par des particules d'énergie supérieure

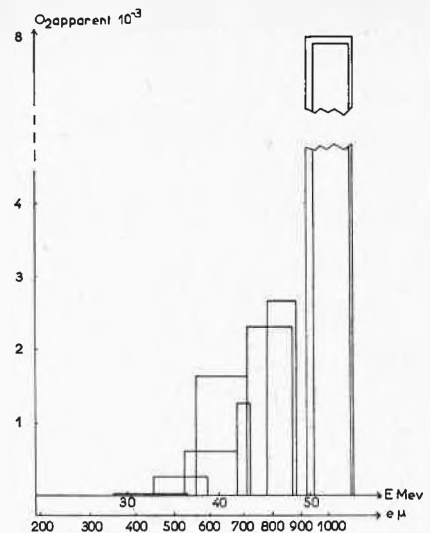


Fig. 6. Variation de la teneur apparente moyenne en oxygène de feuilles minces d'aluminium en fonction de l'énergie des particules α qui les traversent

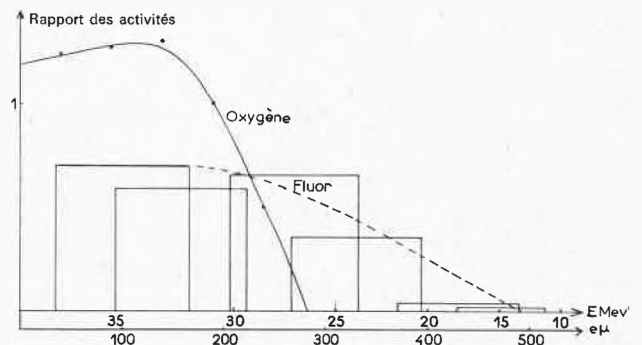


Fig. 7. Comparaison des courbes d'activation de l'oxygène et du fluor par les particules α . Le rapport 1 pour les activités de $^{18}\text{F}^*$ provenant de ^{15}O correspond à des α de 44 MeV

au seuil des réactions est seulement de l'ordre de 450 microns.

L'épaisseur équivalente est de 435 microns.

2) *Les réactions interférentes* possibles sont nombreuses dans l'aluminium pour le domaine d'énergie des α qui correspond à l'activation de l'oxygène.

- (1) $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, 3an)^{18}_9\text{F}^*$ seuil 35,6 MeV
- (2) $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, ^{13}_6\text{C})^{18}_9\text{F}^*$ seuil 21,5 MeV
- (3) $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, ^{13}_5\text{B}^*)^{18}_{10}\text{Ne}^* \xrightarrow{\beta^+} ^{18}_9\text{F}^*$ seuil 41,9 MeV
- (4) $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, \alpha^0\text{Be})^{18}_9\text{F}^*$ seuil 33,8 MeV
- (5) $^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, n^{12}_6\text{C})^{18}_9\text{F}^*$ seuil 27,3 MeV

L'irradiation de l'aluminium dans les α de 42,43 MeV montre que certaines de ces réactions sont produites. En effet les teneurs apparentes en oxygène trouvées dans le même aluminium de double électrolyse utilisé dans les expériences aux protons sont de l'ordre de 85 à 280 p.p.m.

³⁷ P.MARMIER, ETH Zurich, Communication personnelle.

Le phénomène est confirmé par des irradiations à 56 MeV d'empilements de feuilles minces d'aluminium de cette qualité. Le graphique de la fig. 6 montre les résultats obtenus en plusieurs expériences. Après l'irradiation, chaque feuille est découpée et on mesure sa radioactivité. Nous portons la teneur apparente moyenne en oxygène de chaque feuille en fonction de l'énergie des α qui la traversent. Entre 30 et 40 MeV la teneur apparente en oxygène des feuilles d'aluminium croît brusquement. Il semble donc que la réaction (1) qui a son seuil à 35,6 MeV pourrait être prépondérante.

D'autres réactions nucléaires sur des impuretés de l'aluminium peuvent créer aussi du fluor 18. Citons par exemple:

- (6) ${}^{19}_9\text{F}(\alpha, an) {}^{18}_9\text{F}^*$ seuil 12,6 MeV
 (7) ${}^{23}_{11}\text{Na}(\alpha, 2an) {}^{18}_9\text{F}^*$ seuil 24,5 MeV
 (7 bis) ${}^{23}_{11}\text{Na}(\alpha, {}^9_4\text{Be}) {}^{18}_9\text{F}^*$ seuil 22,7 MeV
 (8) ${}^{29}_{14}\text{Si}(\alpha, {}^{15}_7\text{N}) {}^{18}_9\text{F}^*$ seuil 23,3 MeV
 (9) ${}^{31}_{15}\text{P}(\alpha, {}^{17}_8\text{O}) {}^{18}_9\text{F}^*$ seuil 24,9 MeV
 (10) ${}^{15}_7\text{N}(\alpha, n) {}^{18}_9\text{F}^*$ seuil 8,1 MeV
 (11) ${}^{25}_{12}\text{Mg}(\alpha, {}^{11}_5\text{B}) {}^{18}_9\text{F}^*$ seuil 23,6 MeV
 (12) ${}^{35}_{17}\text{Cl}(\alpha, {}^{21}_{10}\text{Ne}) {}^{18}_9\text{F}^*$ seuil 27,9 MeV

Cependant dans nos aluminiums très purs de double électrolyse les concentrations de ces impuretés sont très faibles: sodium \simeq 0,03 p.p.m., Si \simeq 2 p.p.m., P \simeq 4 p.p.m., N \leq 0,5 p.p.m., Cl \leq 0,02 p.p.m., F \leq 0,5 p.p.m. Pour ce dernier élément nous avons étudié quantitativement l'interférence possible dans les dosages d'oxygène. La courbe d'activation du fluor dans l'aluminium irradié en α est représentée dans la fig. 4 en traits interrompus. La comparaison de cette courbe avec celle de l'oxygène montre que 1 p.p.m. de fluor produit une activité de fluor 18 correspondant à 0,5 p.p.m. d'oxygène si l'échantillon d'aluminium est irradié entre 25 et 35 MeV en α . Pour l'azote nous n'avons pas encore établi la courbe d'activation mais la concentration de ${}^{15}\text{N}$ dans notre aluminium est inférieure à $2 \cdot 10^{-9}$.

3) Nous avons donc irradié l'aluminium à des énergies inférieures à 35,6 MeV pour étudier les possibilités de doser l'oxygène dans ce métal par activation dans les α .

La courbe de décroissance (mesure des γ de 511 keV en coïncidence) de l'activité produite par irradiation dans les α de 35 à 56 MeV permet toujours de doser directement le fluor 18 créé dans l'aluminium. Au début on identifie une période de 6,6 min due à l'aluminium 29 créé par la réaction ${}^{27}\text{Al}(\alpha, 2p) {}^{29}\text{Al}^*$. Cet isotope a été caractérisé par son spectre complet. Après la décroissance de cette activité de courte période, on distingue aisément le fluor 18 de 110 min, de la période de 15 h due au ${}^{24}\text{Na}^*$ dont l'activité est assez faible pour ne pas gêner les mesures des γ de 511 keV en coïncidence.

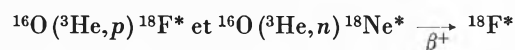
4) Comparaisons par irradiations aux plus basses énergies. En irradiant des empilements de feuilles d'aluminium très pur (même échantillon de métal de double

électrolyse) dans des α d'énergie inférieure à 35 MeV nous trouvons des teneurs apparentes en oxygène de quelques p.p.m. à 10 p.p.m.³³ Ces valeurs sont systématiquement plus fortes que celles trouvées par activation dans les hélions 3 et nous pensons qu'il s'agit encore d'une interférence des réactions (2), (4), (5) ou même (6), (7), (8).

Il nous semble donc que les dosages par irradiation dans les particules α ne peuvent être envisagés qu'à des énergies inférieures à 35 MeV et pour des concentrations en oxygène supérieures à 3 p.p.m. La valeur du « blanc » devra d'ailleurs être précisée par de nouvelles expériences plus nombreuses et très précises.

IV. Etude des possibilités de dosage par irradiation dans les hélions 3

1) La courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium par les réactions:



est représentée fig. 8. La courbe en trait interrompu est déduite des résultats de S. S. MARKOWITZ et J. D. MAHONY²⁸. Les valeurs expérimentales représentées par des rectangles correspondent aux résultats que nous avons obtenus en appliquant la méthode décrite au chapitre I pour tracer les courbes d'activation^{33, 35(2)}.

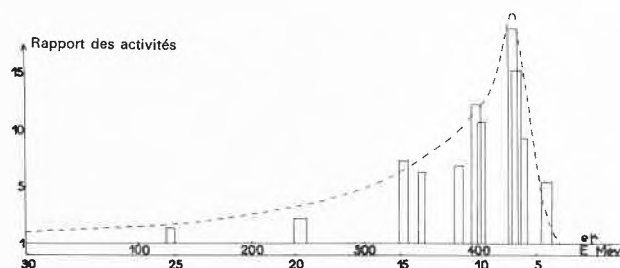


Fig. 8. Courbe d'activation de l'oxygène dans l'aluminium irradié par les hélions 3

Pour 30 MeV le parcours des hélions 3 dans l'aluminium est de 474 microns. Cependant il n'est pas possible de doser l'oxygène dans l'aluminium en irradiant celui-ci dans des hélions 3 d'énergie supérieure à 12 MeV.

2) Les réactions interférentes possibles sont peu nombreuses et elles ont été signalées par S. S. MARKOWITZ et J. D. MAHONY^{28, 38}, qui ont étudié celle du fluor. Nous avons étudié celle de l'aluminium qui avait été vue par S. S. MARKOWITZ et J. M. HALL³⁹.

- (13) ${}^{27}\text{Al}({}^3\text{He}, 3\alpha) {}^{18}\text{F}^*$ seuil 11,6 MeV
 (14) ${}^{19}\text{F}({}^3\text{He}, \alpha) {}^{18}\text{F}^*$ $Q = + 10$ MeV
 (15) ${}^{20}\text{Ne}({}^3\text{He}, \alpha p) {}^{18}\text{F}^*$ $Q = - 2,7$ MeV
 (16) ${}^{23}\text{Na}({}^3\text{He}, 2\alpha) {}^{18}\text{F}^*$ $Q = - 0,33$ MeV

³⁸ J. D. MAHONY, Thèse U.C.R.L. Berkeley 11,780, Janvier 1965.

³⁹ S. S. MARKOWITZ et J. M. HALL, U.C.R.L. 8618.

Nous avons pu mesurer l'interférence de la réaction (13) en irradiant de l'aluminium très pur de double électrolyse. Pour une feuille de 25 microns irradiée dans les hélions 3 entre 12,6 et 14,8 MeV la teneur apparente moyenne en oxygène est déjà de l'ordre de 230 p.p.m. Par contre pour des feuilles de 100 microns d'aluminium de même qualité irradiées dans les hélions 3 de 11,9 MeV la teneur apparente moyenne en oxygène est de l'ordre de 0,5 p.p.m.

Dans une feuille d'aluminium de zone fondue irradiée à 12 MeV nous avons trouvé une teneur apparente moyenne de l'ordre de 0,10 p.p.m. Les énergies d'irradiation que nous indiquons dans ces exemples sont celles des hélions 3 à la surface des échantillons, après élimination de la pellicule d'alumine par décapage.

Nous pouvons évaluer aussi l'importance maximale possible des interférences dues au sodium et au fluor. La teneur en sodium des échantillons d'aluminium très purs est toujours très faible et de l'ordre de 0,1 à 0,02 p.p.m., or dans des aluminiums de zone fondue à plus faible teneur en sodium que le métal de double électrolyse nous trouvons les mêmes teneurs apparentes en oxygène pour des irradiations à même énergie (12 MeV). Il sera cependant nécessaire de tracer la courbe d'activation du sodium dans les hélions 3. Par contre J.D. MAHONY³⁸ a mesuré les sections efficaces de réaction du fluor pour la réaction (14), et celles-ci sont beaucoup plus petites que celles de la réaction de l'oxygène. Comme les concentrations en fluor sont inférieures à 0,5 p.p.m., l'interférence de cet élément est inférieure à 0,03 p.p.m. d'équivalent oxygène. L'interférence du néon est très peu probable.

3) *Choix des conditions du dosage.* Nous avons donc effectué nos premiers dosages dans les conditions suivantes.

On place sur un support refroidi par une circulation d'eau l'échantillon d'aluminium (1 à 2 cm² et 0,5 à 0,2 mm) devant lequel on dispose trois feuilles de mica (5 à 7 microns). Un disque percé d'un trou central (≈ 1 cm) est intercalé entre les feuilles de mica et l'échantillon. L'ensemble ainsi formé est serré sur le support de cuivre par un 2° disque-diaphragme dont le trou central est de même diamètre que celui du disque intermédiaire. L'irradiation est effectuée sous vide. Dans nos premières expériences de dosages nous avons irradié soit à 10,8 MeV soit à 14,7 MeV et avec des intensités de courant en hélions 3 de 0,3 μ A à 4 μ A.

Après l'irradiation on décape une épaisseur de métal de 25 à 30 microns et les énergies maximales des hélions 3 qui ont traversé les échantillons dont on mesure la radioactivité sont de 7,7 à 8 MeV pour l'irradiation à 10,8 MeV et de 11,6 à 12 MeV pour l'irradiation à 14,7 MeV.

On mesure la radioactivité de l'échantillon décapé en comptant en coïncidence les γ de 511 keV. On identifie au début des mesures, une période de 2,3 min qui est due aux coïncidences fortuites produites par les γ de ²⁸Al*. On sépare ensuite facilement sur la courbe de

décroissance la période de 110 min du ¹⁸F* et celle de 15 h du sodium 24.

La sensibilité de ce dosage non destructif atteint 0,02 p.p.m. d'oxygène pour une irradiation de 30 min à quelques microampères si les mesures de radioactivité sont faites dans de bonnes conditions (cristaux INa [TI] de 100 × 76 mm). Le poids de métal irradié est de l'ordre de 15 à 26 mg pour une surface de 1 cm² et une épaisseur de 100 à 50 microns.

Actuellement nous avons effectué des dosages par cette méthode sur quatre qualités d'aluminium. Nos résultats sont groupés dans le tableau 3.

Tableau 3

| Métal | Energie après décapage en MeV | Epaisseur irradiée en microns | Teneur en oxygène en 10 ⁻⁶ (p.p.m.) |
|--|-------------------------------|-------------------------------|--|
| Double électrolyse | | | |
| 1 | 8 | 50 | ≤ 0,03 |
| 2 | 7,7 | 48 | 0,48 |
| 3 | 8,5 | 55 | ≤ 0,33 |
| 4 | 11,9 | 97 | 1,2 |
| 5 | 11,9 | 97 | 0,5 |
| 6 | 11,9 | 97 | 2,3 |
| Zone fondue A | | | |
| 1 | 8,2 | 52 | ≤ 0,43 |
| 2 | 12 | 100 | 0,34 |
| Zone fondue B | | | |
| 1 | 11,6 | 93 | 0,17 |
| 2 | 12 | 100 | 0,10 |
| Aluminium de première électrolyse 99,7 | | | |
| 1 | 11,9 | 97 | 4,5 |
| 2 | 11,9 | 97 | 5 |

Conclusions générales

Nous pensons avoir montré par quelques exemples les très grandes possibilités offertes par l'analyse par activation dans les particules chargées et les photons γ .

Ces méthodes d'activation sont particulièrement précieuses pour doser l'oxygène, le carbone et l'azote. En effet il est ainsi possible d'envisager le dosage de concentrations de 10⁻² à 10⁻³ p.p.m. de ces éléments sans les erreurs dues aux couches d'oxydes superficielles. Celles-ci peuvent non seulement fausser le dosage de l'oxygène mais également introduire des erreurs importantes dans les dosages de carbone par suite de l'adsorption des gaz dans l'air ainsi que l'ont montré certaines de nos expériences sur le dosage du carbone dans l'aluminium.

Les dosages par activation dans les particules chargées de faible énergie cinétique peuvent également permettre le dosage de l'oxygène dans les couches superficielles des échantillons. Il faut signaler cependant que pour doser l'oxygène ou d'autres impuretés adsorbés en surface ou fixés dans les premières couches d'atomes d'un échantillon les méthodes les mieux adaptées seront

probablement celles qui utilisent des particules chargées de faible énergie (500 keV à 3 MeV)⁴¹.

Dans ces conditions il n'y a pas toujours production de radioisotopes et certains chercheurs mesurent *directement* les particules⁴² ou les photons γ ^{40, 43} émis par les réactions produites tandis que d'autres chercheurs mesurent les particules diffusées⁴⁴ par les atomes d'impuretés.

Si des radioisotopes sont cependant produits par des irradiations à faible énergie, les techniques de l'autoradiographie peuvent donner de très belles images de la répartition des impuretés dans l'échantillon^{29, 45}.

En faisant croître l'énergie des particules chargées et en éliminant, après l'irradiation des couches de plus en plus épaisses de l'échantillon on peut obtenir des dosages d'une impureté dans des tranches successives de celui-ci parallèles à la surface.

Il faut également noter que les photons γ comme les particules chargées peuvent permettre le dosage de

beaucoup d'autres éléments et en particulier du titane, du fer, du fluor, du bore dont les dosages sont parfois difficiles, peu sensibles ou même impossibles après irradiation dans les neutrons.

Par contre il faut retenir que chacun de ces dosages nécessitent une longue mise au point et qu'il faut tenir compte non seulement de la nature du métal analysé mais également des impuretés qu'il contient. Il est en effet nécessaire de pouvoir choisir l'irradiation la plus convenable pour éviter toute interférence entre plusieurs réactions nucléaires produisant le même radioisotope.

Ces méthodes d'analyse ne remplaceront pas l'activation dans les neutrons thermiques, mais la compléteront. Leur domaine d'application se précisera dans les prochaines années grâce aux possibilités nouvelles que va apporter l'utilisation des petits cyclotrons pour chimistes.

Remerciements

Les expériences d'activation en particules chargées ont été effectuées au HILAC du Lawrence Radiation Laboratory de Berkeley et aux Cyclotrons de la Société Philips à Geldrop, du C.E.A. à Saclay et de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Nous tenons à remercier MM. les Professeurs I. PERLMAN, B. B. CUNNINGHAM et ses collaborateurs, S. S. MARKOWITZ, J. D. MAHONY et MM. A. C. VANDORSTEN, P. KRAMER et ses collaborateurs pour leur accueil et leur assistance.

Nous remercions Mme FARAGGI et MM. G. CABANE et CH. ENGELMANN pour leur accueil et l'aide qu'ils nous ont apporté à Saclay et en toutes occasions ainsi que MM. les Professeurs A. SARAZIN et J. TOUSSET pour les facilités d'irradiation qu'ils nous ont offertes.

Monsieur le Professeur P. MARMIER de l'Ecole Polytechnique de Zurich a bien voulu effectuer sur nos échantillons des expériences d'irradiation dans les protons, nous l'en remercions bien sincèrement.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur M. CUYPERS de l'Institut de Physique et de Chimie Nucléaire de Liège de nous avoir assisté pour quelques expériences.

⁴⁰ A. A. SMALES, *Proceedings of the Conference of the IMR Symposium, National Bureau of Standards, 3-7 Octobre 1966, Gaithersburg* (à paraître 1967).

⁴¹ K. R. BLAKE, C. V. PARKER, L. D. ENGLAND et I. L. MORGAN, *Congrès de l'American Nuclear Society, Denver, 22 Juin 1966*.

⁴² A. CHOUDHURY, DEREK W. PALMER, G. AMSEL, H. CURIEN et P. BARUCH, *Solid State Communications, Vol. 3, Pergamon Press 1965*, p. 119; G. AMSEL, *Micro Analysis Using Nuclear Reactions Induced by Charged Particles, Aarhus Conference on Ion Accelerators, 14 Juin 1965*.

⁴³ T. B. PIERCE, p. 53, et I. L. MORGAN, p. 152, dans EURATOM 2957 d, f, e; *Proceedings of the Meeting, 23 Juin 1965 (Grenoble): Aspects pratiques de l'analyse par activation au moyen des particules chargées*.

⁴⁴ M. PEISACH et D. O. POOLE, *J. S. African Chem. Inst. XVIII* (Octobre 1965) 61. O. U. ANDERS, *Anal. Chem.* 38 (1966) 1442.

⁴⁵ R. H. CONDIT, J. BIRCH et HOLT, *J. Electrochem. Soc., III* (1964) 1192; J. BIRCH, HOLT et R. H. CONDIT, dans *Materials Science Research, Vol. 3, Chapitre II, Plenum Press (1966)*.