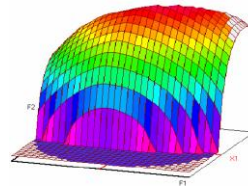




Année Universitaire : 2014-2015



Master Sciences et Techniques CAC Agiq
Chimométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle
de la qualité

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Mise au point et validation de la procédure de
détermination des activités alpha/bêta totales dans les
eaux potables par un détecteur à scintillation liquide

Présenté par:

Melle. Salima BOUTAHIRI

Encadré par:

- Mr. Dr. Abdelmourhit LAISSAOUI - CNESTEN
- Mr. Pr. Ahmed BOULAHNA - FST Fès

Soutenu Le 22 Juin 2015 devant le jury composé de:

- Mr. Pr. A. BOULAHNA
- Mr. Pr. A. LHASSANI
- Mr. Pr. T. SAFFAJ

Stage effectué à : Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques
Nucléaires (CNESTEN)



DEDICACES

A mes chers parents

A mon frère et ma sœur

A mes amis et collègues

A mes professeurs

A toute personne proche de mon cœur



REMERCIEMENTS

Elaborer ce rapport fut pour moi un honneur, le rédiger fut un plaisir.

*A l'occasion de la réalisation de ce projet, je tiens à remercier après **ALLAH**, le directeur générale du Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN) Mr. **Khalid EL MEDIOURI**, ainsi que le chef de l'unité Radio-écologie, Erosion et Datation (URED) Mr. **Moncef BENMANSOUR** qui m'ont donné l'opportunité de passer mon stage dans un tel organisme.*

*Une grande reconnaissance au chef de filière Monsieur le Professeur **El Mestafa EL HADRAMI** pour les efforts qu'il emploi pour l'amélioration de la filière CAC Agiq, à mon encadrant Monsieur le Professeur **Ahmed BOULAHNA**, ainsi qu'à mon parrain de stage Mr. **Abdelmourhit LAISSAOUI** pour les efforts qu'ils ont déployé et les conseils fructueux qu'ils n'ont cessé de me prodiguer avec bienveillance, sans oublier les membres de jury, Mr. Pr. **A. HASSANI** et Mr. Pr. **T. SAFFAJ**, pour leur lecture, leur attention et leurs remarques.*

*Je remercie également mes parents, ma famille, mes collègues et toute l'équipe de l'URED, et plus précisément Mr. **Mustapha GHAZI**, pour leur soutien chaleureux et leur aide estimable.*

Enfin, je remercie tous ceux qui ont facilité, de près ou de loin, la réalisation de ce travail.



Liste des abréviations

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

CNESTEN : Centre National de l'Énergie, des Sciences et des Techniques Nucléaires

AIEA : Agence Internationale de l'Énergie Atomique

CND : Contrôle Non Destructif

URED : Unité Radioécologie, Erosion et Datation

UEC : Unité Eau et Climat

DASTE : Division des Applications aux Sciences de la Terre et de l'Environnement

OCP : Office Chérifien des Phosphates

ONEP : Office National de l'Eau Potable

INRA : Institut National de la Recherche Agronomique

INRH : Institut National de Recherche Halieutique

INSAP : Institut National des Sciences de l'Archéologie et du Patrimoine

PSA : *Pulse Shape Analysis*

TPM : Tubes Photomultiplicateurs

DIPN : di-isopropylnaphtalène

Ld : Limite de Détection

Lq : Limite de Quantification

SFSTP : Société Française des Sciences et Techniques Pharmaceutiques

ISO : Organisation internationale de normalisation ou "*International Organization for Standardization*"

ICH : Conférence Internationale sur l'Harmonisation des exigences techniques pour l'enregistrement des médicaments à usage humain "*International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use*"

SCE : Somme des Carrés des Ecart



SPE : Comme des Produits des Ecart

IC : Intervalle de Confiance

CPS : Coups Par Seconde

AMD : Activité Minimale Détectable

BF : Bruit de Fond



Liste des figures

Figure 1 : Organigramme du CNESTEN.....	17
Figure 2 : Décroissance radioactive (courbe rouge) ; Croissance du radionucléide D (courbe bleue).....	22
Figure 3 : Détecteur Quantulus Wallac 1220.....	25
Figure 4 : TPM de mesure et de garde.....	26
Figure 5 : Détection des photons et amplification du courant.....	27
Figure 6 : Formes typiques des impulsions produites par une particule Alpha ou Bêta.....	29
Figure 7 : Exemple de calibration alpha/bêta donnant comme résultat un PSA optimal égal à 139.....	31
Figure 8 : Courbes représentatives des interférences alpha et bêta en fonction du PSA.....	56
Figure 9 : Courbe représentative de la somme des interférences alpha et bêta en fonction du PSA.....	56
Figure 10 : Courbes représentatives des interférences alpha et bêta en fonction du PSA.....	60
Figure 11 : Courbes représentatives des interférences alpha et bêta en fonction du PSA.....	61
Figure 12 : Courbe représentative de la somme des interférences alpha et bêta en fonction du PSA.....	61



Liste des tableaux

Tableau 1 : E_{\max} des désintégrations β^- et leur probabilités d'émission.....	23
Tableau 2 : Calcul de la statistique du test de Dixon.....	37
Tableau 3 : Résultats des analyses effectuées sur le standard par les deux laboratoires.....	44
Tableau 4 : Application du test de Shapiro-Wilk sur les résultats d'analyse donnés par l'URED.....	45
Tableau 5 : Application du test de Shapiro-Wilk sur les résultats d'analyse donnés par l'UEC.....	45
Tableau 6 : Application du test de Fisher sur les résultats d'analyse.....	46
Tableau 7 : Calcul de SCE_{inter} et SCE_{intra}	47
Tableau 8 : Résultat de calcul des variances pour chaque niveau.....	48
Tableau 9 : Résultat de calcul des SCE_x , SCE_y et SPE_{xy}	49
Tableau 10 : Résultat de calcul de la pente, de l'ordonnée à l'origine et de leurs variances.....	49
Tableau 11 : Résultat de calcul de SCE_r et SCE_l	50
Tableau 12 : Résultat de calcul des variances et de F_1	50
Tableau 13 : Résultat de calcul de SCE_e	51
Tableau 14 : Résultat de calcul des variances et de F_{nl}	51
Tableau 15 : Résultats d'analyse du blanc (CPS α) et calcul de L_d	52
Tableau 16 : Résultats d'analyse du blanc (CPS β) et calcul de L_d	52
Tableau 17 : Composition des flacons A et B.....	55
Tableau 18 : Masses et activités des sources contenues dans les flacons C et D.....	57
Tableau 19 : Résultats d'analyse des standards C et D.....	57
Tableau 20 : Composition et activité des flacons A', B', C' et D'.....	58
Tableau 21 : Résultats d'analyse des flacons A', B', C' et D'.....	59
Tableau 22 : Masses et activités des sources utilisées dans les flacons A" et B".....	60
Tableau 23 : Résultats d'analyse de l'eau du CNESTEN, de Sidi Hrazem et de Fès.....	62



Tableau 24 : Résultats d'analyse de l'eau de Kénitra, de Sidi Ali, de Aïn Saïss et de Aïn Atlas.....63



SOMMAIRE

Dédicaces	
Remerciements	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE.....	12
Chapitre I : Description du lieu de stage.....	13
I. Généralités sur le CNESTEN.....	14
II. Historique.....	14
III. Domaines d'intervention.....	15
IV. Organisation du CNESTEN et description du lieu de stage.....	16
Chapitre II : Radioactivité et techniques d'analyse des activités alpha et bêta totales.....	19
I. Notions de base concernant la radioactivité.....	20
1. Radioactivité.....	20
2. décroissance radioactive.....	21
3. Période radioactive.....	22
4. Activité d'un radioélément.....	22
5. Généralités sur le ^{134}Cs et ^{209}Po	23
II. Technique d'analyse par détecteur proportionnel à gaz.....	24
1. Description.....	24
2. Principe.....	24
III. Technique d'analyse par détecteur à scintillation liquide.....	25
1. Description du système de mesure.....	25
a. Détecteur Quantulus Wallac 1220.....	25



b. Cocktail à scintillation.....	26
c. Processus de scintillation.....	26
d. Détection des photons.....	27
e. Logiciels de contrôle de l'appareil et de traitement des résultats.....	27
2. Théorie du bas bruit de fond.....	28
a. Sources du bruit de fond.....	28
b. Méthode de réduction du bruit de fond.....	28
3. Discrimination α/β	28
a. Théorie de la séparation α/β	28
b. Pulse Shape Analysis (PSA).....	29
c. Calibration α/β	30
d. Facteurs influençant la discrimination α/β	32
Chapitre III : Procédure expérimentale.....	34
I. Rappels statistiques.....	35
1. Fidélité.....	35
a. Test de normalité (Test de Shapiro-Wilk).....	35
b. Test du point aberrant (Test de Dixon).....	36
c. Comparaison des variances (Test de Fisher).....	37
d. Calcul de S_r , S_R , CV_r et CV_R	38
2. Linéarité.....	39
a. Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux (Test de Cochran).....	39
b. Régression linéaire.....	40
c. Adéquation du modèle linéaire par analyse de la variance.....	41
3. Limite de détection L_d	43
4. Limite de quantification L_q	44



II. Validation de la méthode de détermination des activités α et β par un détecteur à scintillation liquide.....	44
1. Fidélité.....	44
a. Test de normalité (Test de Shapiro-Wilk).....	45
b. Test du point aberrant (Test de Dixon).....	46
c. Comparaison des variances (Test de Fisher).....	46
d. Calcul de S_r , S_R , CV_r et CV_R	47
2. Linéarité.....	48
a. Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux (Test de Cochran).....	48
b. Régression linéaire.....	49
c. Adéquation du modèle linéaire par analyse de la variance.....	49
3. Limite de détection L_d	51
4. Limite de quantification L_q	52
5. Conclusion.....	52
Chapitre IV : Influence de la composition de l'échantillon sur l'analyse & Analyse des eaux potables.....	54
I. Influence de la composition de l'échantillon sur le comptage par le détecteur à scintillation liquide.....	55
1. Première calibration : standards préparés avec de l'eau désionisée.....	55
a. Préparation des solutions standards et calcul des interférences.....	55
b. Influence du changement de la composition des standards sur la mesure.....	56
2. Deuxième calibration : standards préparés avec l'acide nitrique.....	59
3. Troisième calibration : standards préparés avec l'acide orthophosphorique.....	60
II. Application de la méthode pour l'analyse des eaux potables.....	61
CONCLUSION GENERALE.....	64
Bibliographie et webographie	
ANNEXES	





INTRODUCTION GENERALE

Les radionucléides sont naturellement présents dans l'environnement, mais peuvent aussi y pénétrer dans le cadre des activités humaines liées à la manipulation de substances radioactives.

L'exposition aux rayonnements, peut entraîner des modifications au niveau des structures biologiques sensibles. Comme la molécule d'acide désoxyribonucléique (ADN) est la structure la plus vulnérable d'une cellule, la radio-exposition peut l'endommager et aboutir au développement d'un cancer. Parmi les formes de cancer les plus souvent associées à l'exposition aux rayonnements, on trouve la leucémie, les tumeurs du poumon, du sein, de la thyroïde, des os, des organes digestifs et de la peau. Ces cancers peuvent se développer cinq ans à plusieurs dizaines d'années après l'exposition selon la sensibilité individuelle à la dose de rayonnement, le type de radionucléide auquel une personne a été exposée ainsi que la quantité et le débit de rayonnement reçu.

En raison de la dangerosité de l'exposition aux rayonnements, le projet de fin d'études, préparé au sein du Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN) dans le cadre de la formation d'un Master Sciences et Techniques en Chimométrie et Analyses Chimiques, a eu comme objectif la mise au point de la procédure de détermination des activités alpha/bêta totales dans les eaux potables par un détecteur à scintillation liquide. Cette activité dont les seuils sont fixés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à 0,5 Bq/L pour les alphas et 1 Bq/L pour les bêtas (OMS, 2008).

Dans le présent rapport, nous avons donné, dans un premier temps, une présentation générale du lieu de stage (CNESTEN), des notions de base sur la radioactivité et une description des méthodes d'analyse des activités alpha et bêta totales. La partie pratique était consacrée à la réalisation des différents tests statistiques sur les résultats obtenus en vue de tirer une conclusion concernant la validation de la méthode analytique utilisée et à l'étude de l'influence de la composition de l'échantillon sur le comptage par le détecteur à scintillation liquide. Les résultats des analyses effectuées sur les eaux potables et leurs interprétations seront ainsi décrits.



Chapitre I

Description du lieu de stage



I. Généralités sur le CNESTEN

Le Centre National de l'Énergie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), est un établissement public à vocation scientifique, technique et commerciale, créé en 1986 et œuvrant sous la tutelle du ministère de l'énergie, des mines, de l'eau et de l'environnement. Les pouvoirs publics ont assigné au CNESTEN les principales missions suivantes :

- Développer la recherche scientifique dans le domaine nucléaire ;
- Promouvoir les applications des techniques nucléaires dans les secteurs socio-économiques ;
- Assurer le support technique à l'état en matière de sûreté et sécurité radiologique et nucléaire ;
- Contribuer à la préparation des bases technologiques nécessaires à l'introduction de l'option électronucléaire.

Le CNESTEN s'est forgé une triple vocation : centre de recherche, de conseil et d'appui technique à l'état en matière nucléaire et prestataire de service dans le domaine des sciences et des technologies nucléaires.

Le CNESTEN a développé un savoir-faire et une expérience confirmés au niveau national et international dans le domaine de l'utilisation des techniques nucléaires dans les secteurs de la santé, l'eau, l'environnement, l'agriculture, l'industrie, l'énergie, la sûreté et la sécurité [1].

II. Historique

Période de préparation du CNESTEN : 1995-2003

- Préparation de la construction du CNESTEN ;
- Positionnement scientifique du CNESTEN dans ses domaines d'intervention stratégique (santé, eau, industrie, environnement et sûreté) ;
- Formation des équipes scientifiques ;
- Réalisation des Laboratoires de Madinat Al Irfane (1997).

Période de positionnement : 2004-2010

- Mise en service des installations du CNESTEN ;
- Développement des partenariats portant sur la recherche et les prestations de services avec les opérateurs publics et privés ;
- Positionnement régional en Afrique en matière de formation et recherche en sciences et techniques nucléaires.



Période de consolidation du positionnement national et international : 2011-2015

Depuis 2011, le CNESTEN a entamé une nouvelle phase de développement caractérisée par sa volonté de :

- Consolider son positionnement scientifique dans les secteurs prioritaires (santé, environnement, eau, mines, industrie,...) ;
- Valoriser scientifiquement et commercialement toutes les installations du CNESTEN en particulier l'utilisation du réacteur dans la production des radio-pharmaceutiques (l'Iode 131 le plus utilisé par les services de médecine nucléaire) et les analyses par activation neutronique ainsi que la formation en technologie des réacteurs ;
- Affirmer son rôle de leader au niveau de l'Afrique à travers la consécration de son partenariat avec l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (AIEA) et la coopération bilatérale avec la France et les Etats-Unis d'Amérique ;
- Œuvrer pour la contractualisation de ses plans de développement avec les Pouvoirs Publics [1].

III. Domaines d'intervention

Santé

- Développement et production des radiopharmaceutiques au niveau national ;
- Développement des techniques nucléaires dans le domaine de la nutrition et recherche biomédicale.

Environnement et Ressources Naturelles

- Développement des techniques nucléaires pour l'évaluation de la pollution atmosphérique, marine et fluviale ;
- Valorisation des ressources géologiques et minières.

Agriculture

Développement des techniques nucléaires pour l'étude de l'érosion des sols, des contaminants des sols et des plantes et pour des applications en production animale et végétale.

Eau et climat

Etude du cycle et de la qualité des eaux, gestion des eaux d'irrigation, étude des changements climatiques.



Sûreté et sécurité nucléaires

Appui technique aux autorités publiques dans le domaine de la sûreté et sécurité radiologique et nucléaire.

Gestion des déchets radioactifs

Collecte, caractérisation, traitement et conditionnement des sources radioactives usées.

Industrie

- Contrôle qualité des processus et des installations industriels ;
- Formation et certification en Contrôle Non Destructif (CND).

Formation

Radioprotection, CND, Sûreté et Sécurité, Nutrition... [1].

IV. Organisation du CNESTEN et description du lieu de stage

L'organigramme du CNESTEN (Fig.1) est organisé autour de cinq pôles :

- Le pôle études et recherche scientifique ;
- Le pôle d'exploitation des installations nucléaires qui assure l'exploitation du réacteur et les installations des déchets radioactifs ;
- Le pôle de sûreté et de sécurité radiologique et classique ;
- Le pôle de valorisation des activités de recherche qui soutient les unités opérationnelles sur le plan de la diffusion technologique, communication et services ;
- Le pôle administration des ressources humaines, matérielles et financières.

Ces pôles coiffent des départements et des unités opérationnelles structurées par métier ou spécialité [1].

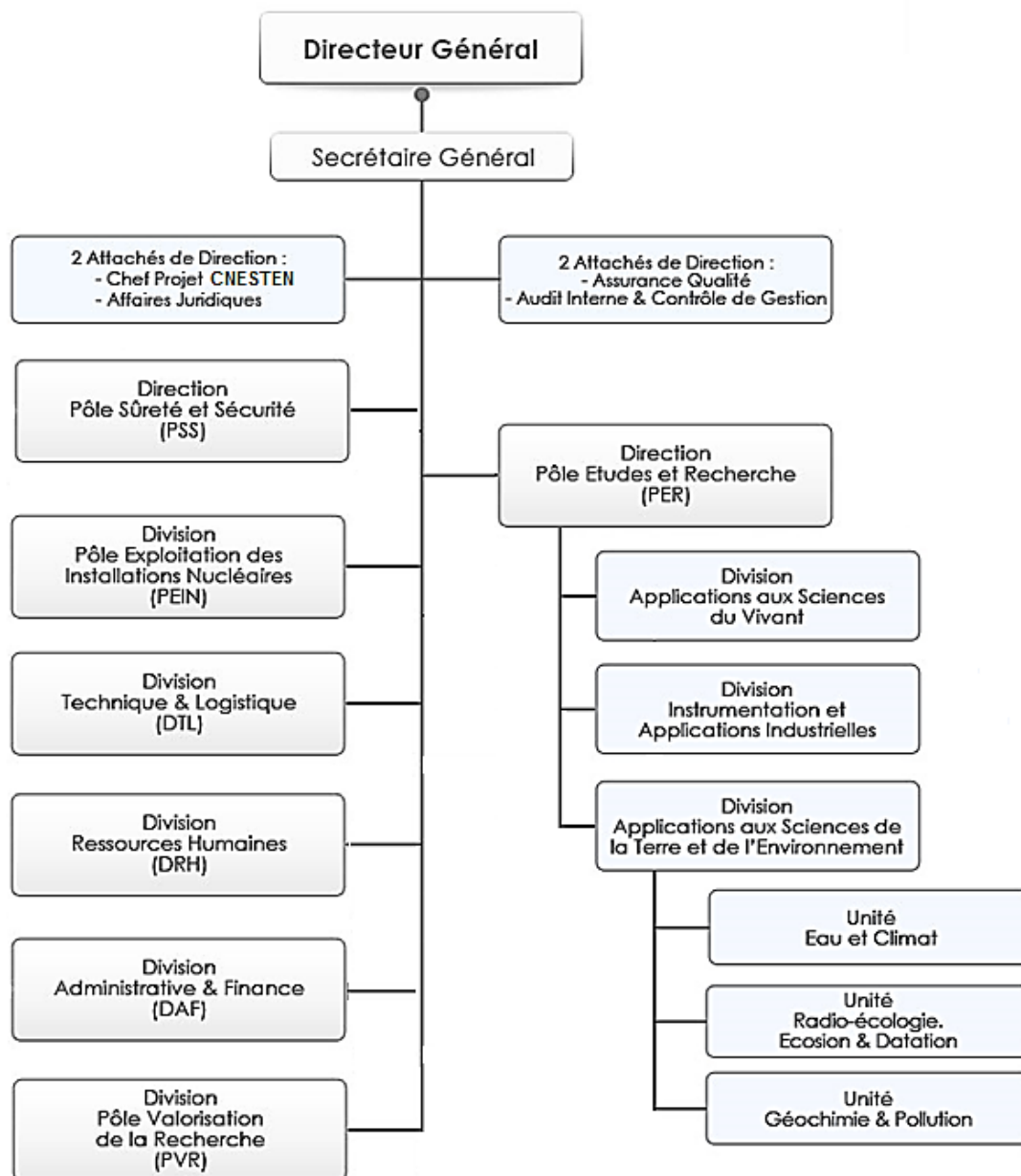


Figure 1 : Organigramme du CNESTEN

Le stage s'est déroulé au sein de l'Unité Radioécologie, Erosion et Datation (URED), faisant partie de la Division des Applications aux Sciences de la Terre et de l'Environnement (DASTE), qui fait elle même partie du Pôle Etude et Recherche scientifique.

Les missions de cette unité sont :

- Utiliser et développer les techniques nucléaires en particulier « Radiométriques » dans les domaines de l'Environnement, Sciences de la Terre, Ressources Naturelles et Agriculture dans le cadre de la réalisation des projets d'Etude et Recherche du CNESTEN ;



- Répondre aux besoins nationaux ou internationaux en matière d'analyse des radioéléments et d'expertise en radiométrie et radioécologie ;
- Contribuer à l'encadrement et à la formation d'étudiants en Doctorat, Master...

Les activités de l'URED sont :

- Réaliser dans le cadre du plan d'action annuel de l'URED et du CNESTEN, les projets d'étude ou contrats de service pour le compte d'établissements nationaux (ex : OCP, ONEP) ;
- Réaliser dans le cadre de son plan d'action annuel, les projets de Recherche et Développement (R&D) en collaboration avec des partenaires nationaux (ex : INRA, INRH, INSAP, Universités...) et/ou internationaux (ex : AIEA, Coopération espagnole, Coopération Française, Québec, Union Européenne) ;
- Assurer les prestations d'analyses des radioéléments à la demande des établissements nationaux ou internationaux ;
- Participer aux programmes d'intercomparaison organisés par l'AIEA ;
- Assurer l'encadrement scientifique des étudiants (doctorants, Master, Ingénieurs, stagiaires de l'AIEA) impliqués dans le cadre des projets de recherche menés par le CNESTEN et participer à la formation universitaire [1].



Chapitre II

Radioactivité & techniques d'analyse des activités alpha et bêta totales



I. Notions de base concernant la radioactivité

1. Radioactivité

La radioactivité est la propriété naturelle de certains noyaux atomiques à émettre de façon spontanée un rayonnement. Cela correspond à une recherche de stabilité nucléaire. Cette émission de rayonnement accompagne le phénomène de désintégration radioactive, qui transforme le noyau de l'élément père instable (X) en noyau fils (Y), avec dégagement d'énergie sous forme de divers rayonnements (alpha, bêta moins, bêta plus ou gamma) [2]. Si le noyau ainsi créé est toujours instable, celui-ci donne à son tour lieu à un phénomène radioactif jusqu'à l'aboutissement à un noyau atomique stable qui n'est plus radioactif [3].

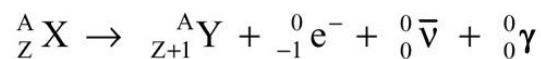
En fonction de la nature du rayonnement émis, on peut distinguer :

Le rayonnement alpha (α)



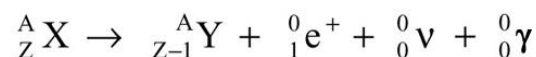
On observe l'émission d'un noyau d'hélium (constitué de deux neutrons et de deux protons). Il y a en parallèle l'émission d'un photon gamma.

Le rayonnement bêta moins (β^-)



Pour les noyaux instables présentant un excès de neutrons, un neutron se transforme en proton avec émission d'un électron e^- (ou négaton) et d'un antineutrino ainsi que d'un photon gamma. Néanmoins, le noyau garde le même nombre de nucléons et donc la masse atomique ne change pas. Ce type de radioactivité est le plus fréquent.

Le rayonnement bêta plus (β^+)



Pour les noyaux instables présentant un excès de protons, un proton se transforme en neutron avec émission d'un positon e^+ (encore appelé positon bêta ou antiélectron), d'un neutrino et d'un photon gamma. Le noyau garde le même nombre de nucléons et donc la masse atomique ne change pas.



Le rayonnement gamma (γ)

Les rayonnements α et β sont tous les deux accompagnés de l'émission d'un rayonnement gamma qui correspond à l'émission de photons de longueur d'onde dans le vide comprise entre 10^{-14} et 10^{-12} m [2].

2. Décroissance radioactive

Le nombre (dN) de désintégrations nucléaires spontanées qui se produisent dans une quantité donnée de matière, et ce en un temps infiniment petit (dt), est proportionnel au nombre d'atomes radioactifs présents (N) ainsi qu'à la constante radioactive λ (λ s'exprime en s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} , $jour^{-1}$ ou an^{-1}) qui est caractéristique du radioélément, et enfin, il est fonction du temps (dt) :

$$dN = -\lambda \cdot N \cdot dt$$

$$\text{donc : } dN / N = -\lambda \cdot dt$$

Par intégration de cette équation, on détermine le nombre d'éléments radioactifs restant à un instant t par rapport au nombre initial par la fonction :

$$N_t = N_0 \cdot e^{(-\lambda \cdot t)}$$

N_0 : nombre d'atomes radioactifs présents initialement ;

N_t (ou N) : nombre d'atomes radioactifs présents à un instant t .

D'après cette fonction, N est une fonction décroissante du temps (Fig.2), et la durée de désintégration totale est infinie.

Le radioélément (ou radionucléide) N est donc transformé en radionucléide fils (D) qui apparaît conjointement à la dégradation radioactive du radionucléide N (Fig.2) selon l'équation :

$$D = N_0 \cdot (1 - e^{(-\lambda \cdot t)})$$

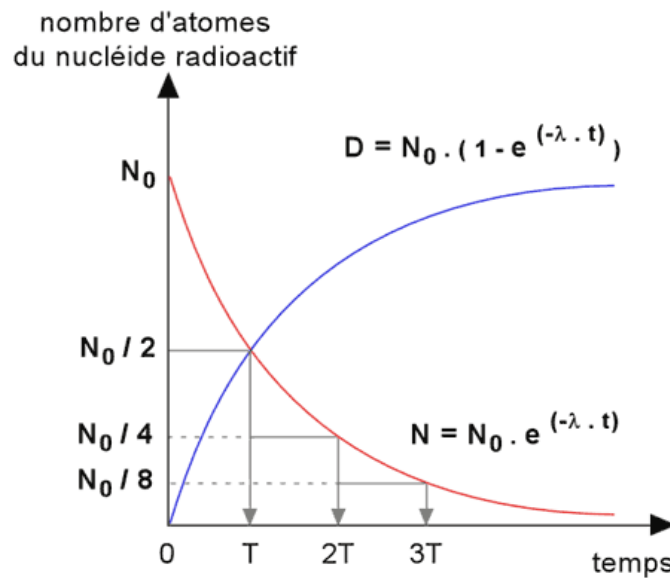


Figure 2 : Décroissance radioactive (courbe rouge) ; Croissance du radionucléide D (courbe bleue)

3. Période radioactive

La période radioactive (T), encore appelée demi-vie ($t_{1/2}$) d'un radioélément donné est le temps pour lequel la moitié des atomes initiaux disparaissent. C'est à dire le temps nécessaire pour que la moitié des atomes radioactifs présents initialement ait subi une désintégration.

Ainsi, au bout d'un temps T (période radioactive), on a :

$$N_T = N_0 / 2 = N_0 \cdot e^{(-\lambda \cdot T)}$$

$$e^{(-\lambda \cdot T)} = 1/2$$

$$\lambda \cdot T = \text{Ln } 2$$

$$T = 0,693 / \lambda$$

$$\lambda = 0,693 / T$$

4. Activité d'un radioélément

L'activité (A) d'un radioélément correspond au nombre de désintégrations qui se produisent par unité de temps (généralement la seconde), et ce, lorsqu'on considère une quantité donnée de ce radioélément. L'activité représente ainsi la vitesse de désintégration du radioélément :

$$A = -dN / dt = \lambda \cdot N = \lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

L'activité suit la même loi de décroissance exponentielle que N .



Il est à noter que l'activité d'un radioélément diminue de moitié au bout d'une période radioactive (au bout d'un temps T).

L'activité d'un radioélément s'exprime en Becquerel (Bq) sachant que 1 Bq = 1 désintégration par seconde (dps). Le Becquerel est l'unité de radioactivité du Système International [1].

5. Généralités sur le ^{134}Cs et ^{209}Po

Césium 134

Le césium (Cs) possède 40 isotopes connus, de nombre de masse variant entre 112 et 151. Seul l'isotope ^{133}Cs est stable et est aussi le seul présent dans la nature, faisant du césium un élément mono isotopique. Sa masse atomique standard est donc la masse isotopique de ^{133}Cs : 132,9054519 u.

Le césium 134 (^{134}Cs) est un isotope du césium dont le noyau est constitué de 55 protons et de 79 neutrons. Il a une demi-vie de 2,0648 années et subit une désintégration β^- , produisant directement le baryum 134. [4]

Les différentes énergies maximales des désintégrations β^- du ^{134}Cs sont présentées sur le tableau 1.

Tableau 1 : Emax des désintégrations β^- et leur probabilités d'émission [5]

Emax (Mev)	Pourcentage
0,0885	27,28
0,4151	2,506
0,6578	70,23

La source du ^{134}Cs utilisée pour la calibration PSA (partie expérimentale) a une activité initiale de 402 Bq/g à la date de référence 25/05/2012 [6].

Polonium 209

Le polonium est un élément chimique de symbole Po et de numéro atomique 84. C'est un métal pauvre dont l'isotope ^{210}Po est présent naturellement à l'état de traces dans les minerais d'uranium [7].

Le polonium possède 33 radio-isotopes d'une masse atomique variant entre 188 et 220 u. L'isotope à la durée de vie la plus longue est le polonium 209 (^{209}Po) avec une demi-vie de 102 ans.



Le ^{209}Po est un isotope du polonium dont le noyau est constitué de 84 protons et de 125 neutrons et subit une désintégration α , produisant directement le Plomb 205 [8].

En se désintégrant, le ^{209}Po émet une particule alpha ayant une énergie de 4,882 MeV et une probabilité d'émission de 99,17%.

La source du ^{209}Po utilisée pour la calibration PSA (partie expérimentale) a une activité initiale de 85,42 Bq/g à la date de référence 15/03/1994 [9].

II. Technique d'analyse par détecteur proportionnel à gaz

1. Description

Le compteur proportionnel de flux de gaz est le système de mesure de la radiation ionisante le plus largement utilisé pour la détermination des activités alpha/bêta totales.

Le compteur se compose de :

- Un boîtier métallique avec une fenêtre étanche à l'air, mais transparente aux rayonnements, il s'agit généralement d'un polymère métallisé, posé sur une grille de silicium destinée à lui donner une bonne résistance mécanique ; le boîtier contient un gaz (généralement un mélange de 90 % d'argon et de 10 % de méthane) facilement ionisable ;
- Un filament (fil de fer) passant au centre du boîtier, et isolé de celui-ci ;
- Un générateur et régulateur de haute tension, qui crée une haute tension entre le boîtier et le filament (le filament est chargé positivement, et le boîtier négativement) ;
- Une chaîne électronique d'amplification, de filtrage et de comptage [10].

2. Principe

Lorsqu'une particule ionisante traverse la fenêtre, elle rencontre des molécules de gaz et les ionise. Ces ions sont alors attirés vers le filament ou le boîtier du fait de la haute tension, et provoquent un pic de tension lorsqu'ils les atteignent. Ces pics de tension sont comptabilisés. Dans les conditions idéales d'utilisation, le nombre de coups (le nombre d'impulsions) est proportionnel au nombre de particules ayant traversé le détecteur (certaines particules provoquent plusieurs ionisations, d'autre le traversent sans interaction) [10].

III. Technique d'analyse par détecteur à scintillation liquide

1. Description du système de mesure

a. Détecteur Quantulus Wallac 1220

Le Quantulus est un détecteur à scintillation liquide (Fig.3) conçu pour le comptage des rayonnements alpha et bêta dans des échantillons de basses ou hautes activités. Les échantillons utilisés ont un volume maximal de 20 ml.

Le détecteur à scintillation liquide comprend une unité de mesure constituée par quatre tubes photomultiplicateurs (TPM), situés par paire, un en face de l'autre (Fig.4). La première paire de TPM s'utilise pour la mesure tandis que les deux autres servent de détecteurs de garde pour réduire le bruit de fond [11].



Figure 3 : Détecteur Quantulus Wallac 1220

L'échantillon se situe centré entre les deux TPM de mesure de manière que le volume actif se trouve aligné avec les TPM pour une meilleure efficacité.

Les deux TPM de garde se situent aux deux côtés du scintillateur dans la partie supérieure, ils sont séparés par un récipient contenant un liquide scintillant de garde et sont optiquement isolés de l'échantillon [12].

Dans la scintillation en milieu liquide on mesure la quantité de photons émis dans un mélange (échantillon et cocktail à scintillation) suite à une désintégration radioactive.

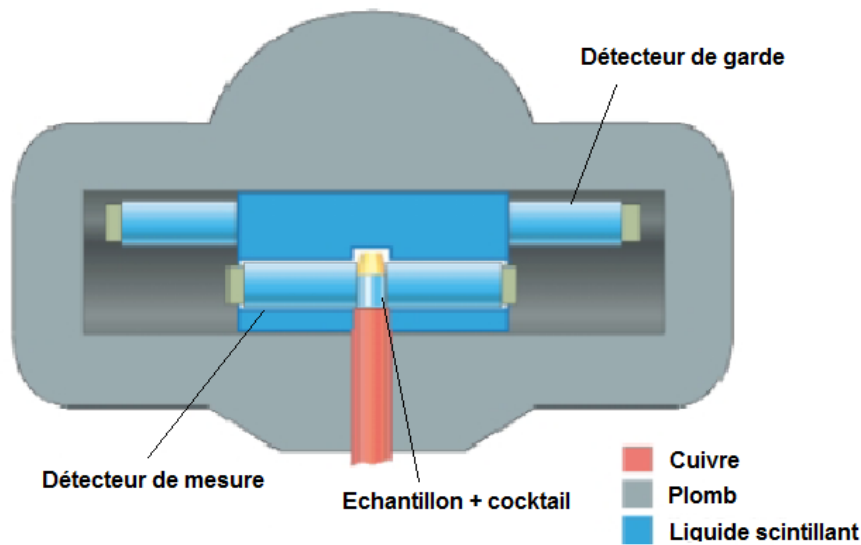


Figure 4 : TPM de mesure et de garde [11]

b. Cocktail à scintillation

Le cocktail à scintillation contient trois composantes de base impliquées dans le phénomène de scintillation: un solvant organique, généralement aromatique (toluène, xylène, dérivé du benzène, DIPN...), un scintillant (fluor) primaire (le plus utilisé est le PPO ou 2,5-diphényloxazole) et un scintillant (fluor) secondaire (le plus fréquent est le POPOP ou 1,4-di(5-phényl-2-oxazolyl)benzène). Une combinaison de surfactants (détergents), non impliqués dans le processus de scintillation, est nécessaire pour solubiliser les échantillons hydrophiles dans le solvant du cocktail (souvent aromatique donc hydrophobe) afin d'assurer un transfert efficace d'énergie entre les radionucléides et le cocktail [13].

c. Processus de scintillation

Lorsque les particules alpha et bêta sont émises par l'échantillon radioactif, il y a une forte probabilité que l'énergie de ces particules soit absorbée par les molécules du solvant, ce qui causera ensuite leur excitation. Les molécules excitées tendent à revenir à leur état stable en émettant une lumière Ultra-Violet (UV).

Les molécules du scintillant primaire absorbent l'énergie émise par le solvant puis émettent à leur tour cette énergie avec une longueur d'onde plus élevée (~390 nm). Cette dernière n'atteint pas la sensibilité optimale des TPM (~400 nm). C'est la raison pour laquelle le scintillant secondaire est utilisé. Il absorbe cette émission et la convertit ensuite en une autre dont la longueur d'onde se situe entre 415 et 425 nm. Le nombre total de photons émis par les molécules du liquide scintillant excités constituent la scintillation.

L'intensité de la lumière émise est proportionnelle à l'énergie initiale des particules alpha et bêta [14].

d. Détection des photons

Les photons émis sont attirés et absorbés à l'intérieur de chaque TPM par la photocathode.

Sous l'action du rayonnement, les électrons sont arrachés du métal (effet photoélectrique). Les photoélectrons ainsi produits sont accélérés par plusieurs dynodes déclenchant une cascade d'électrons qui engendre l'amplification du courant (Fig.5). L'impulsion électrique détectée sur l'anode finale de chaque TPM, a une amplitude proportionnelle au nombre de photons détectés [15].

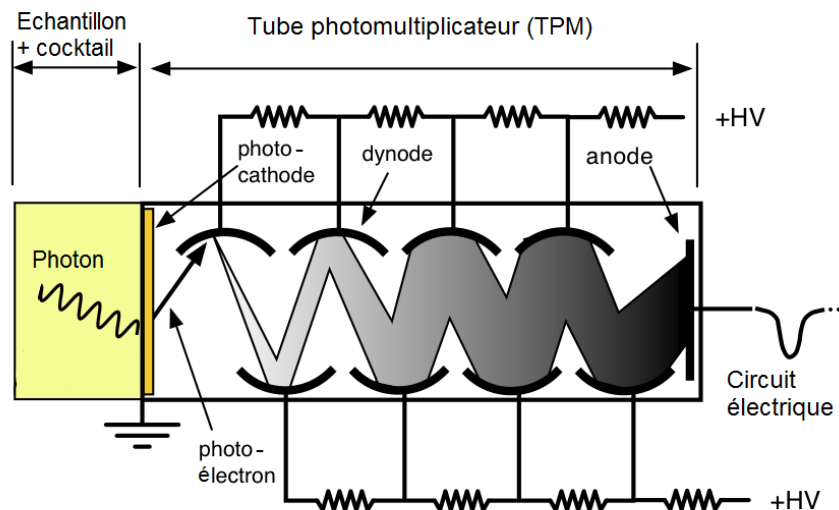


Figure 5 : Détection des photons et amplification du courant

e. Logiciels de contrôle de l'appareil et de traitement des résultats

WINQ (1220-307 WINQ) est un logiciel qui fonctionne dans un ordinateur externe lié au détecteur (Quantulus). Ce programme permet le contrôle de l'appareil et offre un nombre illimité de groupes de paramètres ou protocoles, limité seulement par la taille du disque dur de l'ordinateur. Il fournit également l'affichage en direct des spectres sur l'écran de l'ordinateur. WINQ peut contrôler quatre instruments de Quantulus simultanément et chaque instrument possède sa propre surface pour les protocoles.

Les données brutes enregistrées sur le disque dur du PC peuvent ensuite être traitées avec un logiciel d'analyse de spectre (1224-534 Easy View). Easy View affiche jusqu'à 6 spectres simultanément et permet le calcul de nombre des désintégrations par unité de temps et les analyses statistiques [12].



2. Théorie du bas bruit de fond

a. Sources du bruit de fond

Le bruit de fond indique le niveau de comptage induit par l'environnement et l'électronique de l'appareil et dont on ne peut s'affranchir. Il convient de soustraire ce bruit de fond (utilisation d'un blanc) à la valeur de mesure brute pour déterminer l'activité nette contenue dans un échantillon [16].

Pour le détecteur à scintillation liquide, le bruit de fond peut provenir de deux manières, soit par interaction des radiations cosmiques ou autres radiations de hautes énergies avec le liquide scintillant ou l'échantillon, ou par des interactions entre les radiations cosmiques avec la surface du flacon ou des TPM [15].

b. Méthode de réduction du bruit de fond

Le Quantulus 1220 incorpore un système de réduction du fond constitué par un blindage passif et un autre actif.

L'unité de comptage est logée à l'intérieur d'une couche d'environ 630kg de plomb (Fig.4) ayant une épaisseur maximale de 200 mm en dessus, 100 mm du côté et 150 mm en dessous de la chambre de comptage, qui réduit les rayonnements gamma originaires des matériaux de construction et les rayons cosmiques faibles. La tête du piston, qui soulève l'échantillon, est constituée par une couche de cuivre qui fait aussi partie du blindage passif. Celui-ci n'élimine pas les fortes radiations cosmiques.

Le blindage actif est constitué par un liquide scintillant de garde et par deux TPM de garde qui se situent aux deux côtés du scintillateur dans la partie supérieure et qui sont optiquement isolés des TPM de mesure, donc ils ne détectent pas les impulsions venant de l'échantillon. Les impulsions détectées par les TPM de garde seuls ou par les TPM de garde et de mesure en même temps (anti-coïncidence) sont rejetés. Ces détecteurs vont éliminer la majorité des rayonnements gamma ainsi que les rayons cosmiques [12].

3. Discrimination α/β

a. Théorie de la séparation α/β

Les radionucléides émetteurs d'alpha et de bêta produisent des impulsions différentes au niveau de l'anode du TPM et peuvent être séparés sur cette base [17].

Les impulsions alpha sont plus longues et la majorité des radionucléides émetteurs alpha émettent des particules mono-énergétiques dont l'énergie est habituellement comprise entre 4 et 6 MeV alors que les activités bêta ont une énergie inférieure à 2,5 MeV [15].

b. Pulse Shape Analysis (PSA)

Le PSA "*Pulse Shape Analysis*", ou analyse de la forme d'impulsion, est le dispositif électronique qui analyse la forme de l'impulsion détectée et permet de séparer les signaux qui proviennent d'une désintégration alpha de ceux issus d'une désintégration bêta. Cette discrimination se base principalement sur la différence de chute des impulsions produites par une désintégration alpha ou bêta (Fig.6). Il est à noter que toute impulsion de lumière de scintillation possède une composante frontale, ou rapide, et une composante retardée, ou la queue. Dans ce sens, le PSA est donc basé sur un procédé qui intègre la charge de la « queue » de l'impulsion et la compare avec la charge totale de la même impulsion. Différents paramètres du niveau de PSA attribuent l'impulsion soit dans la catégorie des alphas (longue impulsion) ou dans la catégorie des bêtas (courte impulsion).

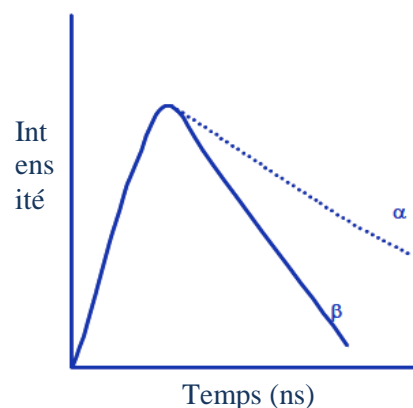


Figure 6 : Formes typiques des impulsions produites par une particule Alpha ou Bêta

Cependant, seules les impulsions venant de l'échantillon et qui ont satisfait la condition de coïncidence sont analysées. Les impulsions plus longues que le niveau du PSA choisit sont envoyées directement vers la fenêtre réservée aux alphas et ceux qui sont plus courtes vers la fenêtre réservée aux bêta. Quand le PSA est optimal, les niveaux d'interférences (les alphas comptabilisées comme des bêtas et vice-versa) sont minimaux.

Les impulsions enregistrées par le détecteur de garde et qui sont en coïncidence avec le signal venant du détecteur de mesure, sont envoyées vers la fenêtre des coïncidences, quant aux autres



(impulsions enregistrées par le détecteur de garde et qui sont en anti-coïncidence avec le détecteur de mesure), ils sont envoyées vers la fenêtre des anti-coïncidences [15].

Les valeurs que peut prendre ce discriminateur varient de 1 à 256, et est spécifié par l'opérateur dans le protocole de mesure. Il est cependant approprié d'effectuer une calibration préalable pour l'obtention de la valeur optimale du PSA qui sera utilisée dans les mesures des échantillons. L'importance de cette calibration réside dans le fait que ce circuit est celui qui tranche si les impulsions produites sont considérées comme des alphas ou comme des bêtas et par conséquent, la valeur optimale du PSA est celle qui parvient à réduire au maximum les interférences (les alphas classées comme des bêtas, et vice-versa).

c. Calibration α/β

Courbe des interférences

Afin d'optimiser la séparation alpha/bêta, il est essentiel de déterminer le réglage correcte du PSA.

La détermination du PSA optimal nécessite l'utilisation de deux standards : un émetteur alpha pur et un émetteur bêta pur. Le réglage du PSA choisi correspond uniquement au pair de standards utilisés. Il est cependant recommandé que les standards soient le plus proche possible de la composition des échantillons, de leur volume, du type de flacon utilisé...etc.

Pour la mesure des alphas et des bêtas totaux dans un échantillon, les radionucléides qui s'y trouvent ne sont généralement pas connus, il est donc nécessaire d'utiliser des standards dont les énergies sont similaires à celles des échantillons à analyser.

Pour un réglage optimal, chaque standard est analysé individuellement pour différentes valeurs du PSA. Les interférences des alphas et des bêtas obtenues sont représentées sur un graphe en fonction du PSA. Le réglage optimal correspond au minimum d'interférences (Fig.7) [15].

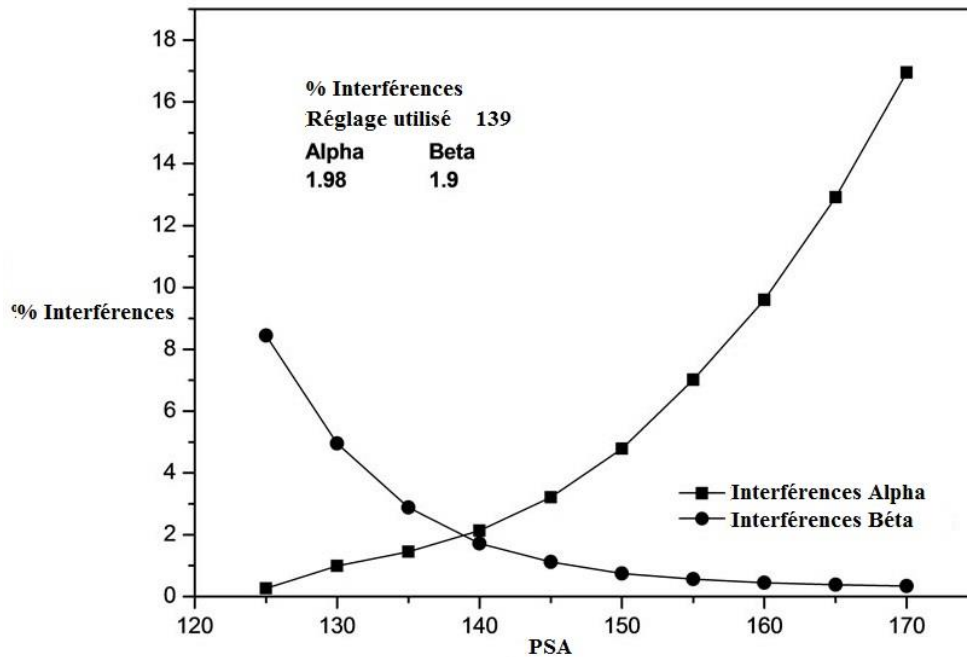


Figure 7 : Exemple de calibration alpha/béta donnant comme résultat un PSA optimal égal à 139

Calcul des interférences

Le calcul nécessaire pour déterminer les interférences est comme suit :

X_α : les interférences alpha

X_β : les interférences bêta

A_T : le comptage réel des désintégrations alpha

B_T : le comptage réel des désintégrations bêta

A_0 : le comptage observé dans la fenêtre alpha

B_0 : le comptage observé dans la fenêtre bêta

L'interférence alpha est le rapport des coups accumulés dans la fenêtre bêta et la somme des coups accumulés dans les deux fenêtres alpha et bêta mesurés avec le standard contenant l'émetteur alpha.

$$X_\alpha = B_0 / (A_0 + B_0)$$

De même, l'interférence bêta mesurée avec le standard contenant l'émetteur bêta est définie comme :

$$X_\beta = A_0 / (A_0 + B_0)$$



Le comptage observé dans un mélange est fonction des intégrations alpha et bêta. Le comptage des alphas observés dans la fenêtre des alphas (A_0) est le résultat des désintégrations alpha (A_T). Toutefois, cette valeur va être réduite par les alphas comptés dans la fenêtre des bêta ($A_T X_\alpha$). De plus, les bêta comptés dans la fenêtre des alphas doivent être pris en considération, d'où l'addition du terme $B_T X_\beta$.

$$A_0 = A_T - A_T X_\alpha + B_T X_\beta$$

Le calcul pour les bêta observés (B_0) est l'inverse de celui des alphas observés.

$$B_0 = B_T - B_T X_\beta + A_T X_\alpha$$

D'où on a pu trouver les expressions de A_T et de B_T :

$$A_T = \frac{A_0 - A_0 X_\beta - B_0 X_\beta}{1 - X_\alpha - X_\beta}$$

$$B_T = \frac{B_0 - B_0 X_\alpha - A_0 X_\alpha}{1 - X_\alpha - X_\beta}$$

d. Facteurs influençant la discrimination α/β

Cocktail

Les cocktails des standards utilisés pour le comptage des bêtas et qui contiennent le xylène, le pseudocumène, le toluène ou l'alkylbenzène comme solvants sont moins efficaces pour la séparation alpha/bêta. Contrairement, les cocktails de scintillation à base du di-isopropylnaphtalène "DIPN" (tel que Optiphase HISAFE 3 qu'on utilisera dans la partie expérimentale) améliorent la séparation alpha/bêta par la présence du naphtalène. Ces cocktails ont d'autres avantages, ils ne sont ni toxiques ni inflammables, et ils sont biodégradables [15].

Type de flacon

Les flacons en verre possèdent une grande capacité de transmission tandis que ceux en plastique dispersent la lumière directionnelle de manière isotropique. Ceci donne comme résultat un grand nombre de coups enregistrés dans le mode coïncidence du fait que la lumière dispersée par les parois du flacon en plastique a une certaine probabilité d'être détectée par les deux TPM, tandis que la lumière directionnelle incidente sur les parois en verre ne s'affecte pas par le même degré de dispersion isotropique, ayant ainsi moins de probabilité d'être détectée par les deux TPM.



Extinction (*quenching*) ou affaiblissement

C'est la plus importante interférence qui provoque une diminution du nombre de photons émis par l'échantillon. On distingue deux sortes de quenching :

- Quenching chimique : lors du transfert de l'énergie entre l'échantillon et le solvant, l'énergie peut être absorbée par les molécules de l'échantillon. De même, une molécule du solvant excité peut transférer son énergie à l'échantillon et non au soluté. Ainsi, toute l'énergie de la particule n'est pas forcément transformée en photons.
- Quenching par la couleur : lors de leur passage à travers le milieu, les photons émis par la solution peuvent être atténués. Si la solution est colorée, la longueur d'onde de la lumière peut être changée en une valeur pour laquelle les TPM sont moins efficaces [14].

Volume de la solution

Quand le volume de la solution scintillante diminue, la lumière émise tombe sur les bords des TPM (parties moins efficaces) plutôt qu'au centre. La détection est donc moins efficace pour les petits volumes, créant un effet semblable au quenching [14].



Chapitre III

Validation de la méthode de détermination des activités α et β totales par un détecteur à scintillation liquide



Dans ce chapitre, on se propose d'étudier la validation de la méthode de détermination des activités alpha et bêta totales par un détecteur à scintillation liquide selon la norme ISO 17025.

I. Rappels statistiques

La validation d'une méthode d'analyse a pour principal objectif de s'assurer qu'une méthode analytique donnée donnera des résultats suffisamment fiables et reproductibles, compte tenu du but de l'analyse. Elle entraîne la détermination de plusieurs paramètres : la limite de détection de la méthode (Ld), la limite de quantification de la méthode (Lq), la fidélité (répétabilité, reproductibilité) et la linéarité.

1. Fidélité

La fidélité exprime l'étroitesse de l'accord entre une série de mesures provenant de multiples prises d'un même échantillon homogène dans des conditions prescrites (SFSTP-ISO). C'est un indicateur de l'erreur aléatoire.

Pour évaluer la fidélité de la méthode, on procède comme suit :

- Des laboratoires différents effectuent l'analyse d'un échantillon par la même méthode ;
- Chaque opérateur réalise le même nombre de répétition sur l'échantillon sujet d'étude ;
- Calculer la moyenne (\bar{x}) et l'écart type (s_i) pour chaque série de mesure (laboratoire);
- Vérifier la normalité des mesures (loi de Gauss, test de Shapiro-wilk,...) ;
- Vérifier l'existence des points aberrants pour chaque série de mesure (Dixon, Grubbs,..) ;
- Effectuer un test de comparaison des variances par l'application du test de Fisher ;
- Evaluer l'écart type de répétabilité (S_r) ;
- Evaluer l'écart type de reproductibilité (S_R) ;
- Enfin, calculer le coefficient de variation et le comparer à la valeur tolérée par le laboratoire.

a. Test de normalité (Test de Shapiro-Wilk)

Le test de Shapiro-Wilk est un test qui permet de vérifier si un échantillon suit une loi normale ou non.

Principe du test

On pose les deux hypothèses :

- H_0 : les données forment une distribution qui suit la loi normale.
- H_1 : la distribution est significativement différente de la loi normale.



Le test est fondé sur le calcul d'une statistique notée W_{obs} , puis sa comparaison à une valeur $W_{\alpha,n}$ tirée de la table de Shapiro-Wilk (Annexe 1) pour un risque α et n mesures.

Pour cela, on calcule la statistique du test :

$$W_{obs} = \frac{(\sum_{j=1}^p a_j \cdot d_j)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

\bar{x} : la moyenne des mesures

d_j : ensemble des différences calculé par la formule : $d_j = x_{n-i+1} - x_i$

a_j : les coefficients lus sur la table des coefficients de Shapiro-Wilk (Annexe 1)

i : nombre des mesures

j : nombre des différences "d"

Règle de décision

- Si $W_{obs} > W_{\alpha,n}$: on accepte l'hypothèse H_0 de normalité ;
- Si $W_{obs} \leq W_{\alpha,n}$: on rejette l'hypothèse H_0 de normalité.

b. Test du point aberrant (Test de Dixon)

Le test de Dixon est un test qui permet de détecter si la valeur la plus petite ou la plus grande est aberrante.

Principe du test

On pose les deux hypothèses :

- H_0 : la valeur la plus petite (ou la plus grande) n'est pas aberrante ;
- H_1 : la valeur la plus petite (ou la plus grande) est aberrante.

Le principe de ce test est de calculer une statistique notée r_1 (si la valeur suspecte est la plus petite) ou r_2 (si la valeur suspecte est la plus grande), et de la comparer à la valeur critique r_{crit} tirée de la table de Dixon (Annexe 2) pour un risque α et n mesures.

Pour cela, et après avoir classé les valeurs du plus petit au plus grand $y_1, y_2, \dots, y_{n-1}, y_n$, on calcule la statistique du test (Tableau 2).



Tableau 2 : Calcul de la statistique du test de Dixon

$3 \leq n \leq 7$	$r_1 = \frac{y_2 - y_1}{y_n - y_1}$	$r_2 = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n - y_1}$
$8 \leq n \leq 10$	$r_1 = \frac{y_2 - y_1}{y_{n-1} - y_1}$	$r_2 = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n - y_2}$
$11 \leq n \leq 13$	$r_1 = \frac{y_3 - y_1}{y_{n-1} - y_1}$	$r_2 = \frac{y_n - y_{n-2}}{y_n - y_2}$
$14 \leq n \leq 30$	$r_1 = \frac{y_3 - y_1}{y_{n-2} - y_1}$	$r_2 = \frac{y_n - y_{n-2}}{y_n - y_3}$

Règle de décision

- Si r_1 ou $r_2 < r_{crit}$: on accepte l'hypothèse H_0 ;
- Si r_1 ou $r_2 \geq r_{crit}$: on rejette l'hypothèse H_0 .

c. Comparaison des variances (Test de Fisher)

Le test de Fisher est un test de comparaison des écarts types. Ce test ne permet de comparer que deux écarts types à la fois.

Principe du test

On pose les deux hypothèses :

- H_0 : les variances sont du même ordre de grandeur.
- H_1 : la variance s_1^2 est supérieure à la variance s_2^2 .

Le principe de ce test est de calculer une statistique notée F_{obs} puis la comparer à la valeur critique $F_{crit(v_1, v_2)}$ donnée dans la table de Fisher (Annexe 3) avec v_1 : degré de liberté du numérateur et v_2 : degré de liberté du dénominateur.

Pour cela, on calcule la statistique du test avec la condition $s_1^2 \geq s_2^2$:

$$F_{obs} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

Règle de décision

- Si $F_{obs} \leq F_{crit(v_1, v_2)}$: on accepte l'hypothèse H_0 .
- Si $F_{obs} > F_{crit(v_1, v_2)}$: on rejette l'hypothèse H_0 .



d. Calcul de S_r , S_R , CV_r et CV_R

On calcule les variances de répétabilité et de reproductibilité ainsi que les coefficients de variation par les formules suivantes :

$$s_r^2 = \frac{SCE_{intra}}{N - p}$$

$$s_L^2 = \frac{(p - 1) * \left(\frac{SCE_{inter}}{p - 1} - s_r^2 \right)}{N'}$$

$$N' = N - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{N}$$

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2$$

$$CV_r = \frac{s_r}{\bar{\bar{x}}} * 100$$

$$CV_R = \frac{s_R}{\bar{\bar{x}}} * 100$$

s_r^2 : Variance de répétabilité

s_L^2 : Variance inter-laboratoires

s_R^2 : Variance de reproductibilité

SCE_{intra} : somme des carrés des écarts intra-laboratoires

$$SCE_{intra} = \sum (n_i - 1) * s_i^2$$

SCE_{inter} : somme des carrés des écarts inter-laboratoires

CV_r : Coefficient de variation de répétabilité

CV_R : Coefficient de variation de reproductibilité

$\bar{\bar{x}}$: moyenne des moyennes des deux laboratoires

N : nombre total de mesures

p : nombre de laboratoires



n_i : nombre de répétition pour chaque laboratoire

2. Linéarité

La linéarité d'une procédure analytique est sa capacité, à l'intérieur de l'intervalle de dosage, à fournir des résultats directement proportionnels à la concentration (quantité) en substance présente dans l'échantillon (ICH).

a. Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux (Test de Cochran)

Avant d'effectuer des calculs de régression, il convient de vérifier l'homogénéité des variances entre les différents niveaux selon le test de Cochran.

Le test de Cochran est un test qui permet de détecter les valeurs aberrantes en termes de dispersion et il s'applique sur les variances des mesures.

C'est principalement un test de variabilité inter-laboratoires.

Principe du test

On pose les deux hypothèses :

- H_0 : les variances sont de même ordre de grandeur ;
- H_1 : les variances sont significativement différentes.

Le principe de ce test est de calculer une statistique notée C_{obs} et la comparer à la valeur critique C_{crit} donnée dans la table de Cochran pour un risque α , p laboratoires et n mesures (Annexe 4).

Pour cela, on classe les variances s_j^2 du plus petit au plus grand ($s_1^2, s_2^2, \dots, s_n^2$), puis on calcule la statistique du test :

$$C_{obs} = \frac{s_{max}^2}{\sum_{j=1}^p s_j^2}$$

j : le numéro du laboratoire

s_{max}^2 : la variance la plus grande

Règle de décision

- Si $C_{obs} < C_{crit}$: on accepte l'hypothèse H_0 ;
- Si $C_{obs} \geq C_{crit}$: on rejette l'hypothèse H_0 .



b. Régression linéaire

La méthode statistique de régression permet d'établir la droite d'étalonnage et de calculer les incertitudes associées à son usage.

On commence par définir les grandeurs à utiliser :

Somme des carrés des écarts pour x_{ij} et y_{ij} et la somme des produits des écarts

$$N = n * p$$

$$\bar{x} = \frac{\sum \sum x_{ij}}{N}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum \sum y_{ij}}{N}$$

$$SCE_x = \sum \sum (x_{ij} - \bar{x})^2$$

$$SCE_y = \sum \sum (y_{ij} - \bar{y})^2$$

$$SPE_{xy} = \sum \sum (x_{ij} - \bar{x})(y_{ij} - \bar{y})$$

Calcul de la pente (a)

$$a = \frac{SPE_{xy}}{SCE_x}$$

Calcul de l'ordonné à l'origine (b)

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

Détermination des variances de la pente et de l'ordonné à l'origine (s^2_a et s^2_b)

$$s_r^2 = \frac{SCE_y - a^2 * SCE_x}{N - 2}$$

$$s_a = \sqrt{\frac{s_r^2}{SCE_x}}$$

$$s_b = \sqrt{s_r^2 * \left(\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{SCE_x} \right)}$$



Détermination des intervalles de confiance pour la pente et l'ordonnée à l'origine

$$IC_a = a \pm t_{(95\%, N-2)} * s_a$$

$$IC_b = b \pm t_{(95\%, N-2)} * s_b$$

c. Adéquation du modèle linéaire par analyse de la variance

L'analyse de la variance peut être utilisée pour tester la validité du modèle linéaire. Deux tests de Fisher sont réalisés afin de s'assurer de :

- L'existence d'une pente significative (validité de la régression) : la pente provient de la régression et non des erreurs résiduelles ;
- Validité de la droite de régression (validité de la droite sur toute la gamme) : la variance caractérisant l'erreur due à une erreur de modèle est inférieure à l'erreur expérimentale.

➤ Vérification de l'existence d'une pente significative

La réalisation du test consiste à calculer la statistique F_1 et la comparer à la valeur tabulée $F_{(\alpha, 1, N-2)}$ pour un risque α , (1) le ddl du numérateur et (N-2) le ddl du dénominateur :

$$F_1 = \frac{s_l^2}{s_r^2}$$

s_l^2 : variance de régression (linéaire)

s_r^2 : variance résiduelle

N : nombre total des mesures

p : nombre de niveau

Règles de décision

- Si $F_1 > F_{(\alpha, 1, N-2)}$: le test est significatif, on conclut l'existence d'une pente, donc la pente provient de la régression et non des erreurs résiduelles au seuil de probabilité considéré.
- Si $F_1 < F_{(\alpha, 1, N-2)}$: le domaine linéaire n'est pas valide, il faut chercher un autre modèle.

Equation de l'analyse de la variance pour le test

L'équation utilisée :

$$SCE_t = SCE_r + SCE_l$$



Somme totale des écarts à la moyenne avec (N-1) degré de liberté :

$$SCE_t = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y})^2$$

Somme des carrés des écarts résiduels avec (N-2) degré de liberté :

$$SCE_r = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2$$

Somme des carrés des écarts dus à la régression avec (1) degré de liberté :

$$SCE_l = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (\hat{y}_{ij} - \bar{y})^2$$

➤ Vérification de la validité de la droite de régression

La réalisation du test consiste à calculer la statistique F_{nl} et la comparer à la valeur tabulée $F_{(\alpha, p-2, N-p)}$ pour un risque α , (p-2) le ddl du numérateur et (N-p) le ddl du dénominateur.

$$F_{nl} = \frac{s_{nl}^2}{s_e^2}$$

s_{nl}^2 : variance due à l'erreur du modèle (non linéaire)

s_e^2 : variance expérimentale

N : nombre total des mesures

p : nombre de niveau

Règles de décision

- Si $F_{nl} < F_{(\alpha, p-2, N-p)}$: test non significatif, l'erreur du modèle est négligeable, le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré.
- Si $F_{nl} > F_{(\alpha, p-2, N-p)}$: le domaine choisi n'est pas linéaire et alors il faut le réduire.

Equation de l'analyse de la variance pour le test

L'équation utilisée :

$$SCE_r = SCE_e + SCE_{nl}$$



Somme totale des écarts résiduels avec (N-2) degré de liberté :

$$SCE_r = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2$$

Somme des carrées des écarts dus à une erreur expérimentale avec (N-p) degré de liberté :

$$SCE_e = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

Somme des carrés des écarts dus à une erreur de modèle avec (p-2) degré de liberté :

$$SCE_{nl} = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (\bar{y}_i - \hat{y}_{ij})^2$$

3. Limite de détection Ld

La limite de détection d'une procédure d'analyse est la plus petite quantité à examiner dans un échantillon pouvant être détectée, mais non quantifiée comme une valeur exacte dans les conditions expérimentales décrites de la procédure (SFSTP - ISO - ICH).

Elle correspond à un risque de 0,13 % de conclure à la présence de la substance recherchée alors qu'elle est absente.

La limite de détection est calculée à partir de la formule suivante :

$$Ld = \bar{x}_{\text{blanc}} + 3 * S_{\text{blanc}}$$

\bar{x}_{blanc} : la moyenne des résultats de l'analyse du blanc (10 analyses au minimum)

S_{blanc} : l'écart type des résultats de l'analyse du blanc

Méthode de calcul du ratio de conformité (R)

Le calcul du ratio de conformité nous permet de déterminer la validité d'une démarche pour l'établissement d'une limite de détection.

$$R = \frac{\bar{x}}{3 * s}$$

R : ratio de conformité ;

\bar{x} : moyenne arithmétique des n réplica ;

s : écart type des n réplica.



Interprétation de la valeur du ratio de conformité (R)

Si $4 < R < 10$, la concentration utilisée est adéquate.

Si $R < 4$, ce ratio indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus élevée que la limite de détection estimée lors des essais. Reprendre les essais en révisant la limite de détection estimée et la concentration de l'échantillon utilisé.

Si $R > 10$, Ce ratio indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus basse que la limite de détection estimée lors des essais.

4. Limite de quantification L_q

La limite de quantification est la plus petite quantité de l'analyte dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une exactitude (justesse + fidélité) définie (SFSTP - ISO – ICH).

Elle correspond à un risque de 0,5% de conclure à la présence de la substance recherchée alors qu'elle est absente.

La limite de détection est calculée à partir de la formule suivante :

$$L_q = \bar{x}_{\text{blanc}} + 10 * S_{\text{blanc}}$$

II. Validation de la méthode de détermination des activités α et β par un détecteur à scintillation liquide

1. Fidélité

Dans notre cas, les analyses sont effectuées par le laboratoire de l'URED et celui de l'UEC (Unité Eau et Climat) et répétées huit fois sur une solution standard de ^{134}Cs par deux détecteurs à scintillation liquide (Quantulus Wallac 1220).

Les résultats trouvés sont classés du plus petit au plus grand " x_1, x_2, \dots, x_n " (condition nécessaire pour la réalisation du test de Shapiro-Wilk et du test de Grubbs simple), et représentés sur le tableau 3.

Tableau 3 : Résultats des analyses effectuées sur le standard par les deux laboratoires

Répétition	1	2	3	4	5	6	7	8	\bar{x}	s_i
URED	2,722	2,756	2,760	2,763	2,770	2,779	2,785	2,793	2,766	0,022
UEC	2,658	2,691	2,695	2,698	2,705	2,713	2,719	2,727	2,701	0,021



a. Test de normalité (Test de Shapiro-Wilk)

Application aux résultats de mesures trouvés

Dans les tableaux 4 et 5, on a placé l'ensemble des résultats expérimentaux, obtenus après l'analyse du standard par les deux laboratoires (URED et UEC simultanément), selon les règles du test de Shapiro-Wilk, puis on a calculé la statistique W_{obs} afin de la comparer avec la valeur tabulée $W_{\alpha,n}$ pour un risque $\alpha=5\%$ et $n=8$ mesures.

Tableau 4 : Application du test de Shapiro-Wilk sur les résultats d'analyse donnés par l'URED

x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	d_j	a_j	$a_j d_j$	W_{obs}	$W_{5\%,8}$
2,722	-0,044	0,00194	0,071	0,6052	0,0430	0,929	0,818
2,756	-0,010	0,00010	0,029	0,3164	0,0092		
2,760	-0,006	0,00004	0,019	0,1743	0,0033		
2,763	-0,003	0,00001	0,007	0,0561	0,0004		
2,770	0,004	0,00002			$\Sigma(a_j d_j)$		
2,779	0,013	0,00017			0,056		
2,785	0,019	0,00036			$(\Sigma a_j d_j)^2$		
2,793	0,027	0,00073			0,0031		
\bar{x}		$\Sigma(x_i - \bar{x})^2$					
2,766		0,0034					

Tableau 5 : Application du test de Shapiro-Wilk sur les résultats d'analyse donnés par l'UEC

x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	d_j	a_j	$a_j d_j$	W_{obs}	$W_{5\%,8}$
2,658	-0,0428	0,00183	0,069	0,6052	0,0418	0,930	0,818
2,691	-0,0098	0,00010	0,028	0,3164	0,0089		
2,695	-0,0058	0,00003	0,018	0,1743	0,0031		
2,698	-0,0028	0,00001	0,007	0,0561	0,0004		
2,705	0,0042	0,00002			$\Sigma(a_j d_j)$		
2,713	0,0122	0,00015			0,054		
2,719	0,0182	0,00033			$(\Sigma a_j d_j)^2$		
2,727	0,0262	0,00069			0,00293		
\bar{x}		$\Sigma(x_i - \bar{x})^2$					
2,701		0,0032					

Conclusion

A l'issue du calcul de la statistique W_{obs} (Tableau 3 et 4) et en se rapportant à la valeur de $W_{\alpha,n}$ au niveau de risque $\alpha = 5\%$ donnée par les tables de Shapiro-Wilk, on peut en déduire que la



distribution des valeurs expérimentales suit une loi normale ($W_{\text{obs}} > W_{\alpha, n}$: on accepte l'hypothèse H_0) pour les deux laboratoires.

b. Test du point aberrant (Test de Dixon)

Application aux résultats de mesures trouvés

Puisque la valeur suspecte est celle la plus petite pour les deux laboratoires (URED et UEC), on a calculé la statistique r_1 puis on a cherché la valeur r_{crit} dans la table de Dixon.

Pour URED : $r_1 = 0,540$

Pour UEC : $r_1 = 0,541$

$r_{\text{crit}} = 0,554$

Conclusion

A l'issue du calcul de la statistique r_1 et en se rapportant à la valeur de r_{crit} donnée par les tables de Dixon au niveau de risque $\alpha = 5\%$ et pour $n=8$, on peut en déduire que les valeurs suspectes ne sont pas aberrantes ($r_1 < r_{\text{crit}}$: on accepte l'hypothèse H_0) pour les deux laboratoires.

c. Comparaison des variances (Test de Fisher)

Application aux résultats de mesures trouvés

Dans le tableau 6, on a placé l'ensemble des variances, obtenues à partir de l'analyse du standard par les deux laboratoires (URED et UEC), la valeur de F_{obs} calculée ainsi que $F_{\text{crit}(v1, v2)}$.

Tableau 6 : Application du test de Fisher sur les résultats d'analyse

Laboratoire	s^2	F_{obs}	$F_{\text{crit}(7,7)}$
URED	0,00048	1,064	3,790
UEC	0,00045	-	-

Conclusion

A l'issue du calcul de la statistique F_{obs} et en se rapportant à la valeur de $F_{\text{crit}(v1, v2)}$, pour $v1 = v2 = 7$, donnée par les tables de Fisher, on peut en déduire que les variances sont de même ordre de grandeur ($F_{\text{obs}} < F_{\text{crit}(v1, v2)}$: on accepte l'hypothèse H_0).



d. Calcul de S_r , S_R , CV_r et CV_R

Application aux résultats de mesures trouvés

Dans le tableau 7, on a placé l'ensemble des résultats expérimentaux, obtenus après l'analyse du standard par les deux laboratoires (URED et UEC), puis on a calculé les variances de répétabilité et de reproductibilité :

Tableau 7 : Calcul de SCE_{inter} et SCE_{intra}

laboratoires	n_i	n_i^2	x_{ij}	\bar{x}_i	$n_i(\bar{x}_i - \bar{x})^2$	S_i^2	$(n_i-1)S_i^2$
URED	8	64	2,722	2,766	0,0085	0,00048	0,00336
			2,756				
			2,760				
			2,763				
			2,770				
			2,779				
			2,785				
			2,793				
UEC	8	64	2,658	2,701	0,0085	0,00045	0,00315
			2,691				
			2,695				
			2,698				
			2,705				
			2,713				
			2,719				
			2,727				
p	N	Σn_i^2		\bar{x}	SCE_{inter}		SCE_{intra}
2	16	128		2,733	0,0170		0,00651

$$N' = 8$$

$$S_r^2 = 0,00046$$

$$S_L^2 = 0,00207$$

$$S_R^2 = 0,00254$$

$$CV_r = 0,79$$

$$CV_R = 1,84$$



Conclusion

A l'issue du calcul du CV_R , et de sa comparaison avec les tolérances de variabilité utilisées au sein de l'URED, on peut en déduire que la méthode est fidèle ($CV_R < 10\%$).

2. Linéarité

a. Vérification de l'homogénéité des variances des niveaux (Test de Cochran)

Application aux résultats de mesures trouvés

Dans le tableau 8, on a placé l'ensemble des résultats expérimentaux, obtenus après l'analyse de six standards contenant différentes activités, puis on a calculé les variances de chaque niveau.

Tableau 8 : Résultat de calcul des variances pour chaque niveau

x_{ij}	y_{ij}	s_i^2
0,0272	1,946	0,0027
0,0272	1,86	
0,0272	1,953	
0,0459	3,163	0,0137
0,0459	3,212	
0,0459	2,989	
0,2333	13,274	0,0113
0,2333	13,087	
0,2333	13,268	
0,4209	23,602	0,0020
0,4209	23,532	
0,4209	23,519	
0,7235	39,734	0,0365
0,7235	39,567	
0,7235	39,948	

Le calcul de C_{obs} a donné le résultat suivant : $C_{obs} = 0,37$

D'après la table de Cochran : $C_{crit} = 0,68$

Conclusion

A l'issue du calcul de la statistique C_{obs} et en se rapportant à la valeur de C_{crit} au niveau de risque $\alpha = 5\%$ donnée par les tables de Cochran pour $n = 3$ et $p = 5$, on peut en déduire que les variances sont de même ordre de grandeur ($C_{obs} < C_{crit}$: on accepte l'hypothèse H_0).



b. Régression linéaire

Application aux résultats de mesures trouvés

Dans les tableaux 9 et 10, on a placé l'ensemble des résultats expérimentaux, obtenus après l'analyse des six standards de différentes activités, puis on a calculé les grandeurs définies précédemment.

Tableau 9 : Résultat de calcul des SCE_x, SCE_y et SPE_{xy}

x_{ij}	y_{ij}	$x_{ij}-\bar{x}$	$(x_{ij}-\bar{x})^2$	$y_{ij}-\bar{y}$	$(y_{ij}-\bar{y})^2$	$(x_{ij}-\bar{x})(y_{ij}-\bar{y})$
0,0272	1,946	-0,263	0,069	-14,364	206,332	3,777
0,0272	1,86	-0,263	0,069	-14,450	208,810	3,800
0,0272	1,953	-0,263	0,069	-14,357	206,131	3,775
0,0459	3,163	-0,244	0,060	-13,147	172,851	3,211
0,0459	3,212	-0,244	0,060	-13,098	171,565	3,199
0,0459	2,989	-0,244	0,060	-13,321	177,456	3,254
0,2333	13,274	-0,057	0,003	-3,036	9,219	0,173
0,2333	13,087	-0,057	0,003	-3,223	10,389	0,183
0,2333	13,268	-0,057	0,003	-3,042	9,255	0,173
0,4209	23,602	0,131	0,017	7,292	53,169	0,953
0,4209	23,532	0,131	0,017	7,222	52,153	0,944
0,4209	23,519	0,131	0,017	7,209	51,966	0,942
0,7235	39,734	0,433	0,188	23,424	548,671	10,150
0,7235	39,567	0,433	0,188	23,257	540,876	10,078
0,7235	39,948	0,433	0,188	23,638	558,742	10,243
\bar{x}	\bar{y}		SCE_x		SCE_y	SPE_{xy}
0,290	16,310		1,011		2977,587	54,858

Tableau 10 : Résultat de calcul de la pente, de l'ordonnée à l'origine et de leurs variances

N	s_r^2	a	s_a^2	b	s_b^2
15	0,021	54,274 ± 0,310	0,021	0,562 ± 0,121	0,065

c. Adéquation du modèle linéaire par analyse de la variance

➤ Vérification de l'existence d'une pente significative

Application aux résultats de mesures trouvés

Dans les tableaux 11 et 12, on a placé l'ensemble des résultats expérimentaux, obtenus après l'analyse des six standards de différentes activités, puis on a calculé les grandeurs précédemment définies.



Tableau 11 : Résultat de calcul de SCE_r et SCE_l

x_{ij}	y_{ij}	\hat{y}_{ij}	$(y_{ij}-\hat{y}_{ij})^2$	$(\hat{y}_{ij}-\bar{y})^2$
0,0272	1,946	2,03849853	0,00855598	203,68
0,0272	1,86	2,03849853	0,03186173	203,68
0,0272	1,953	2,03849853	0,00731	203,68
0,0459	3,163	3,05341359	0,01200918	175,74
0,0459	3,212	3,05341359	0,02514965	175,74
0,0459	2,989	3,05341359	0,00414911	175,74
0,2333	13,274	13,2242736	0,00247271	9,52
0,2333	13,087	13,2242736	0,01884404	9,52
0,2333	13,268	13,2242736	0,001912	9,52
0,4209	23,602	23,4059883	0,03842058	50,35
0,4209	23,532	23,4059883	0,01587894	50,35
0,4209	23,519	23,4059883	0,01277164	50,35
0,7235	39,734	39,8291593	0,00905529	553,14
0,7235	39,567	39,8291593	0,06872749	553,14
0,7235	39,948	39,8291593	0,01412312	553,14
	16,3102667		0,27124146	2977,32
	\bar{y}		SCE_r	SCE_l

Tableau 12 : Résultat de calcul des variances et de F_1

source de variation	SCE	ddl	variances	F_1	$F_{(5\%,1,N-2)}$
résiduelle	0,271	13	0,021	142696,105	4,667
régression (linéaire)	2977	1	2977,315		
totale	2978	14			

Conclusion

$F_1 > F_{(\alpha,1,N-2)}$: le test est significatif, on conclut l'existence d'une pente, donc la pente provient de la régression et non des erreurs résiduelles au seuil de probabilité considéré.

➤ Vérification de la validité de la droite de régression

Application aux résultats de mesures trouvés

Dans les tableaux 13 et 14, on a placé l'ensemble des résultats expérimentaux, obtenues après l'analyse des six standards de différentes activités, puis on a calculé les grandeurs précédemment définies.



Tableau 13 : Résultat de calcul de SCE_e

x_{ij}	y_{ij}	\hat{Y}_{ij}	\bar{Y}_i	$(y_{ij}-\bar{Y}_i)^2$
0,0272	1,946	2,038	1,920	0,001
0,0272	1,86	2,038		0,004
0,0272	1,953	2,038		0,001
0,0459	3,163	3,053	3,121	0,002
0,0459	3,212	3,053		0,008
0,0459	2,989	3,053		0,018
0,2333	13,274	13,224	13,210	0,004
0,2333	13,087	13,224		0,015
0,2333	13,268	13,224		0,003
0,4209	23,602	23,406	23,551	0,003
0,4209	23,532	23,406		0,000
0,4209	23,519	23,406		0,001
0,7235	39,734	39,829	39,750	0,000
0,7235	39,567	39,829		0,033
0,7235	39,948	39,829		0,039
				0,132
				SCE_e

Tableau 14 : Résultat de calcul des variances et de F_{nl}

source de variation	SCE	ddl	variances	F_{nl}	$F_{(5\%,p-2,N-p)}$
résiduelle	0,271	13	0,021	3,498	3,708
experimentale	0,132	10	0,013		
erreur modèle (non linéaire)	0,139	3	0,046		

Conclusion

$F_{nl} < F_{(\alpha,p-2,N-p)}$: test non significatif, l'erreur du modèle est négligeable, le domaine de linéarité est considéré comme valide au seuil de probabilité considéré.

3. Limite de détection Ld

Dans les tableaux 15 et 16, on a placé l'ensemble des résultats expérimentaux, CPS α et β simultanément, obtenues après l'analyse d'un blanc, puis on a calculé leur moyenne, écart type et Ld.



Tableau 15 : Résultats d'analyse du blanc (CPS α) et calcul de L_d

Répétition	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_i	0,027	0,022	0,02	0,018	0,016	0,019	0,018	0,021	0,017	0,18
\bar{x}_α	0,020									
s_α	0,003									
L_{d_α}	0,029									

On calcule le ratio de conformité :

$$R = 2,22$$

Tableau 16 : Résultats d'analyse du blanc (CPS β) et calcul de L_d

Répétition	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_i	0,055	0,04	0,038	0,037	0,042	0,036	0,037	0,035	0,037	0,037
\bar{x}_β	0,039									
s_β	0,006									
L_{d_β}	0,057									

On calcule le ratio de conformité :

$$R = 2,17$$

$R < 4$ dans les deux cas (α et β), ce ratio indique que la limite réelle de détection de la méthode est plus élevée que la limite de détection estimée lors des essais. Reprendre les essais en révisant la limite de détection estimée et la concentration de l'échantillon utilisé.

4. Limite de quantification L_q

Le calcul de la limite de quantification pour la méthode étudiée a donné le résultat suivant :

Dans les résultats placés dans les tableaux 15 et 16, on a pu calculer L_{q_α} et L_{q_β} .

$$L_{q_\alpha} = 0,051$$

$$L_{q_\beta} = 0,098$$

5. Conclusion

D'après l'étude de la validation réalisée, la méthode de détection de la radioactivité par le détecteur à scintillation liquide possède un domaine de linéarité qui varie de 1,92 CPS à 39,75CPS. La méthode a été jugée fidèle et les limites de détection de cette méthode ont été 0,029 pour les alphas et 0,057 pour les bêtas, mais après le calcul du ratio de conformité on a trouvé que $R < 4$ dans les deux cas (α et β), donc il faut reprendre les essais en révisant la limite de détection estimée



et la concentration de l'échantillon utilisé. Les limites de quantification de cette méthode ont été 0,051 pour les alphas et 0,098 pour les bêtas. C'est une méthode d'analyse rapide qui peut donner une idée générale sur le degré de la radioactivité dans les eaux potables. Dans ce sens, elle peut être utilisée comme une méthode de routine pour l'analyse des eaux. Dans le cas où la méthode donne des résultats supérieurs aux seuils fixés par l'OMS, cela ne veut pas dire que l'eau est impropre à la consommation, mais d'autres analyses doivent être effectuées. En effet, dans le cas où le dépassement est confirmé, les radionucléides responsables de cette élévation doivent être déterminés par d'autres méthodes.



Chapitre IV
**Influence de la composition de
l'échantillon sur l'analyse & Analyse
des eaux potables**



I. Influence de la composition de l'échantillon sur le comptage par le détecteur à scintillation liquide

Avant d'effectuer un comptage de l'activité alpha/bêta totale présente dans les eaux potables par le compteur à scintillation liquide, une calibration est nécessaire afin de connaître le réglage optimal du PSA.

Mais la question qui se pose est : Est-ce que la composition des standards utilisés pour la calibration doit être la même que celle des échantillons ?

La réponse à cette question sera présentée dans ce qui suit.

1. Première calibration : standards préparés avec de l'eau désionisée

a. Préparation des solutions standards et calcul des interférences

Afin d'effectuer la calibration du système, on doit préparer trois flacons, contenant chacun une solution : un blanc, un standard du ^{134}Cs (A) et un deuxième du ^{209}Po (B).

La quantité des sources radioactives utilisées pour la préparation des standards A et B est représentée sur le tableau 17.

NB : Il faut mettre une petite quantité (1-2ml) de l'acide dilué (HCl 0,5M) dans les flacons avant d'ajouter les sources afin d'éviter le collage des radioéléments sur les parois des flacons.

Tableau 17 : Composition des flacons A et B

Flacon/Elément	A	B
^{209}Po	-	0,5312 g
^{134}Cs	0,4908 g	-

On complète jusqu'à 10 ml avec de l'eau désionisée puis on ajoute 12ml du liquide scintillant (Optiphase HISAFE 3).

Pour le blanc, il est simplement préparé à partir de 10ml d'eau désionisée et de 12ml du liquide scintillant.

On effectue plusieurs comptages par le détecteur à scintillation à différentes valeurs du PSA allant de 60 à 110. A partir des taux de comptages obtenus, on calcule les efficacités et les interférences alpha et bêta pour chaque niveau de PSA (Annexe 5 et 6). Les courbes correspondantes sont représentées sur le graphe de la figure 8.

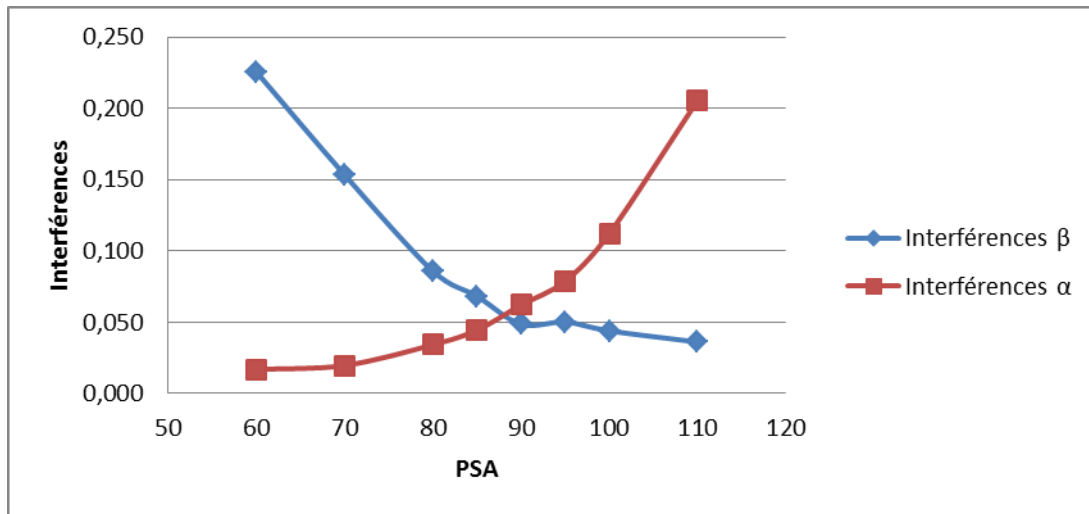


Figure 8 : Courbes représentatives des interférences alpha et bêta en fonction du PSA

Le point d'intersection des courbes représente le PSA optimal. Afin de mieux l'identifier, on trace la courbe représentative de la somme des interférences alpha et bêta en fonction du PSA (Fig.9). Le PSA optimal correspond à la valeur minimale de la somme des interférences.

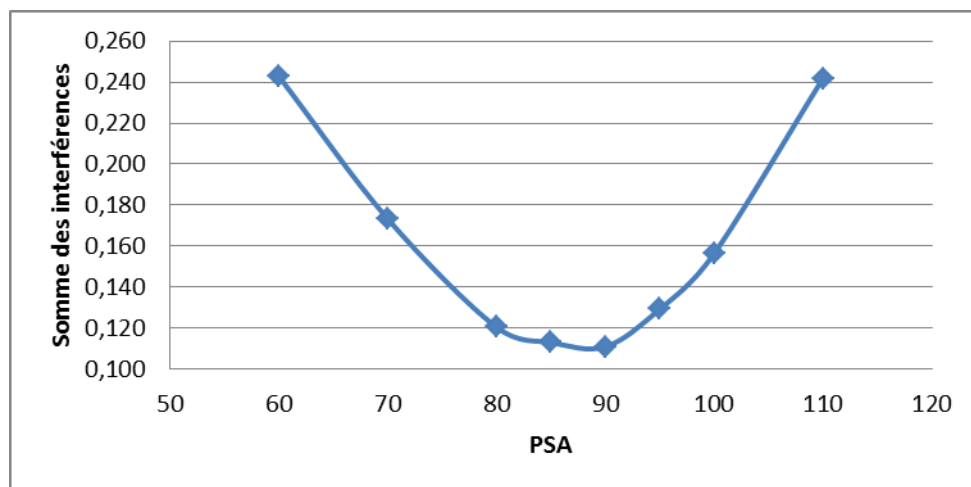


Figure 9 : Courbe représentative de la somme des interférences alpha et bêta en fonction du PSA

D'après la figure, le niveau de PSA optimal se situe aux environs de 90.

b. Influence du changement de la composition des standards sur la mesure

Préparation du blanc et des solutions standards C et D par l'acide orthophosphorique

Afin de déceler l'influence du changement de la composition des standards sur l'analyse par le détecteur à scintillation liquide, on a préparé deux autres standards (flacons C et D), contenant chacun un mélange de ^{134}Cs et de ^{209}Po à différentes proportions, qu'on a complété jusqu'à 10ml



avec l'acide orthophosphorique (2M), puis on a ajouté 12ml du liquide scintillant (Optiphase HISAFE 3).

Les différentes masses et activités de ^{134}Cs et de ^{209}Po dans chacun des flacons C et D sont représentées sur le tableau 18.

Tableau 18 : Masses et activités des sources contenues dans les flacons C et D

Flacons	C		D	
	Masse (g)	Activité (Bq)	Masse (g)	Activité (Bq)
^{209}Po	0,5643	41,795	0,3191	23,634
^{134}Cs	0,2333	36,874	0,4209	66,525

Pour le bruit de fond, on a utilisé un blanc préparé à partir de 10ml d'acide orthophosphorique (2M) et de 12ml du liquide scintillant (Optiphase HISAFE 3).

Résultats et interprétations

Les résultats de l'analyse du blanc et des standards C et D par le détecteur à scintillation liquide, donnés en nombre de coups par seconde (CPS) pour un PSA fixé à 90 (PSA optimal selon la première calibration), sont présentés sur le tableau 19.

Tableau 19 : Résultats d'analyse des standards C et D

Flacons	BF		C		D	
	α	β	α	β	α	β
CPS	0,018	0,052	38,92	14,71	22,7	23,72
Activité	-	-	42,61	19,99	24,00	36,77

En comparant les activités alpha/bêta totales détectées par l'appareil (après avoir retranché les valeurs du bruit de fond des CPS détectés, et avoir effectué les calculs nécessaires détaillés dans le chapitre II, partie II-3-c), et celles réellement émises par les solutions standards, on remarque que les activités bêta détectées sont très différentes de celles émises.

A partir de ces résultats, on peut tirer plusieurs hypothèses :

- La composition de l'échantillon a un effet sur l'efficacité de comptage ;



- Mélanger deux sources radioactives qui ont des énergies d'émission différentes (l'énergie d'émission des particules alpha est supérieure à celle des bêtas) diminue l'efficacité de comptage des activités bêta ;
- L'utilisation des standards à hautes activités augmente les interférences et donc diminue l'efficacité de comptage.

Afin de vérifier la véracité des hypothèses émises, on a préparé quatre standards A', B', C' et D'. Ces standards contiennent des activités alpha et bêta relativement faibles (afin de vérifier l'hypothèse des hautes activités), et sont préparés avec l'acide nitrique (afin de vérifier l'hypothèse de l'influence de la composition du mélange). Les standards A' et B' contiennent chacun un seul élément radioactif (afin de vérifier l'hypothèse du mélange de deux sources radioactives qui ont des énergies d'émission différentes).

Préparation des solutions standards A', B', C' et D'

La composition et l'activité des standards A', B', C' et D' sont présentées sur le tableau 20 :

Tableau 20 : Composition et activité des flacons A', B', C' et D'

Flacons	A'		B'		C'		D'	
	Masse (g)	Activité (Bq)	Masse (g)	Activité (Bq)	Masse (g)	Activité (Bq)	Masse (g)	Activité (Bq)
²⁰⁹ Po	-	-	0,048	3,553	0,0492	3,642	0,0477	3,531
¹³⁴ Cs	0,0472	7,244	-	-	0,0498	7,643	0,0935	14,349

On complète jusqu'à 10ml avec l'acide nitrique (2M) puis on ajoute 12ml de liquide scintillant (Optiphase HISAFE 3).

Le blanc utilisé contient 10ml d'acide nitrique et 12ml du liquide scintillant.

Résultats et interprétations

L'analyse des flacons A', B', C' et D' par le détecteur à scintillation à un PSA égale à 90 (PSA optimal selon la première calibration) a donné les résultats présentés sur le tableau 21.



Tableau 21 : Résultats d'analyse des flacons A', B', C' et D'

Flacons	Blanc		A'		B'		C'		D'	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
CPS	0,013	0,051	0,231	3,126	0,151	3,441	0,376	6,424	0,564	8,856
Activité	-	-	-	5,187	3,679	-	0,047	10,541	0,12	14,558

D'après les résultats trouvés, les activités (alpha et bêta) mesurées par le détecteur sont très différentes de celles émises. Par conséquent, et d'après les mesures obtenues des standards A' et B', l'hypothèse disant que "mélanger deux sources radioactives qui ont des énergies différentes diminue l'efficacité de comptage des activités bêta", n'est pas confirmée du fait que ces standards contiennent individuellement un radioélément émetteur bêta pur (A') et un radioélément émetteur alpha pur (B').

En ce qui concerne l'hypothèse stipulant que "l'utilisation des standards à hautes activités augmente les interférences et donc diminue l'efficacité de comptage", n'est non plus confirmée, parce que même après l'utilisation des standards à des activités relativement faibles (A', B', C' et D'), les résultats de comptage ne sont pas en bon accord avec les activités émises.

Donc il ne reste qu'à confirmer l'hypothèse qui stipule que "la composition de l'échantillon a un effet sur l'efficacité de comptage".

2. Deuxième calibration : standards préparés avec l'acide nitrique

Pour confirmer l'hypothèse disant que "la composition de l'échantillon a un effet sur l'efficacité de comptage", on a effectué une deuxième calibration (grossière), en utilisant les solutions standards A' et B' préparées en milieu nitrique.

Le résultat de la calibration et du calcul des interférences est représenté sur la fig.10.

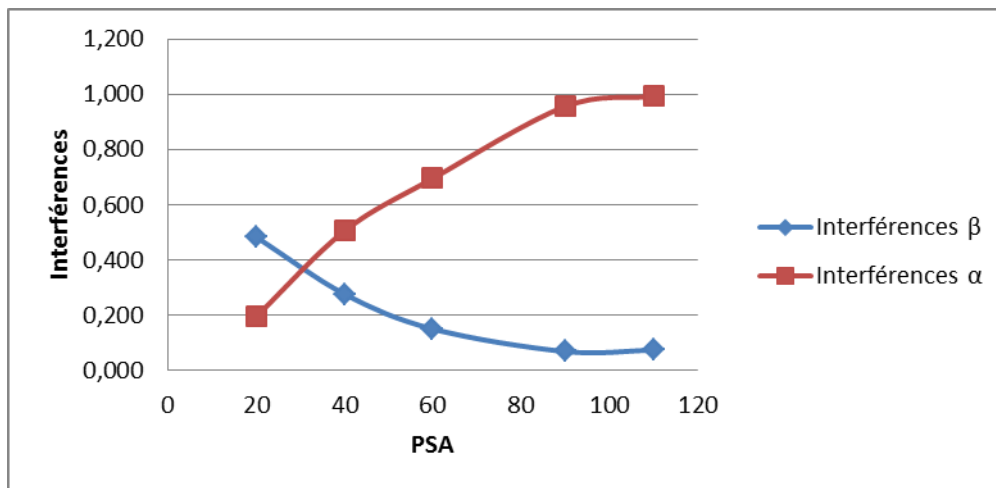


Figure 10 : Courbes représentatives des interférences alpha et bêta en fonction du PSA

D'après la figure10, le PSA optimal se situe, étonnamment, entre la valeur 20 et 40, étant bien loin de la valeur trouvée lors de la première calibration.

On peut donc conclure que les discordances trouvées entre les résultats des mesures et les activités des standards (Tableaux 17 et 19) étaient dues apparemment à l'influence de la composition chimique des standards sur les mesures.

3. Troisième calibration : standards préparés avec l'acide orthophosphorique

A la lumière des résultats obtenus dans les sous-sections précédentes, on en conclut que la composition chimique de la solution est un facteur déterminant dans l'analyse de la radioactivité alpha totale et bêta totale par le détecteur à scintillation liquide. Il est donc impératif de préserver les conditions chimiques des standards et des échantillons. Dans ce sens, une dernière calibration a été effectuée en utilisant comme milieu l'acide orthophosphorique (2M). L'utilisation de cet acide est bien documentée dans la littérature scientifique [18], de par sa capacité à dissoudre les sels formés suite à l'évaporation des eaux à analyser et sa compatibilité avec le liquide scintillant. Pour cela, on a préparé deux standards A'' et B''. La masse des sources utilisées, ainsi que leurs activités sont présentées sur le tableau 22.

Tableau 22 : Masses et activités des sources utilisées dans les flacons A'' et B''

Flacons	A''		B''	
	Masse (g)	Activité (Bq)	Masse (g)	Activité (Bq)
²⁰⁹ Po	-	-	0,0478	3,537
¹³⁴ Cs	0,0341	5,152	-	-

Les courbes des interférences alpha et bêta obtenues de la calibration effectuée par moyen de ces standards sont présentées sur la figure 11.

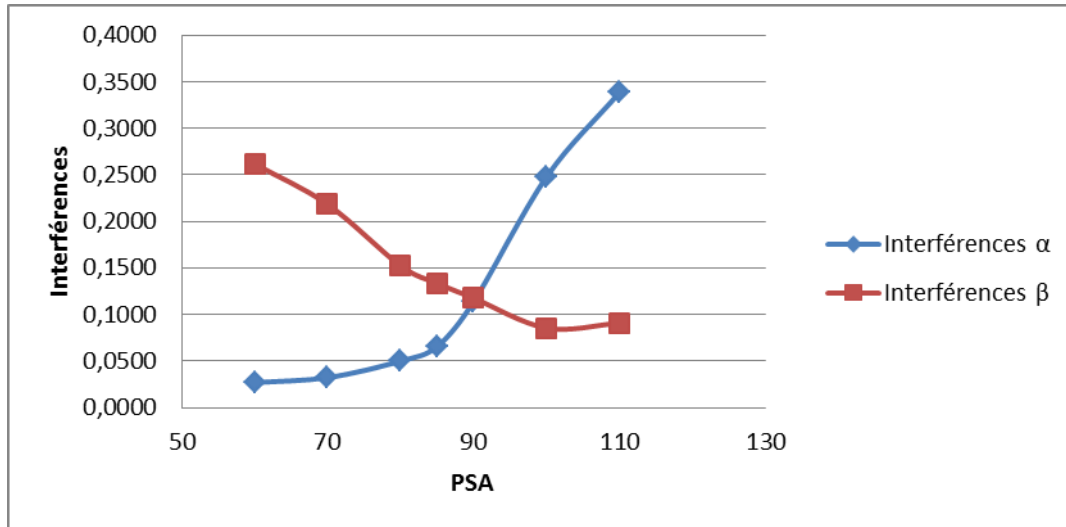


Figure 11 : Courbes représentatives des interférences alpha et bêta en fonction du PSA

Afin de mieux déterminer le PSA optimal, on trace la courbe représentative des sommes des interférences alpha et bêta en fonction du PSA (Fig.12).

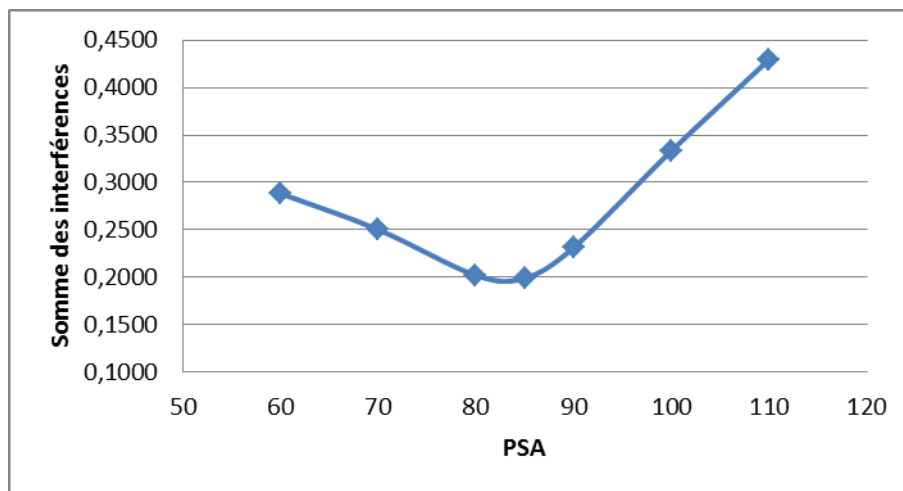


Figure 12 : Courbe représentative de la somme des interférences alpha et bêta en fonction du PSA

D'après cette courbe, le PSA optimal peut être 80 ou 85. Dans ce qui suit (Analyse des eaux potables), on va travailler avec le PSA = 85.

II. Application de la méthode pour l'analyse des eaux potables

Préparation des échantillons

Avant d'effectuer l'analyse des eaux par le détecteur à scintillation liquide, il faut préparer les différents échantillons. Un total de 7 échantillons d'eau (3 eaux de robinet et 4 eaux de sources



embouteillées) ont été analysés pour déterminer les activités alpha totales et bêta totales en suivant la procédure décrite ci-dessous.

Un volume de 200ml de chacun des eaux potables à analyser (eaux de robinet et eaux minérales) a été évaporé jusqu'à ce qu'il ne reste que le précipité sec. Les précipités obtenus sont ensuite dissous dans 10ml de l'acide orthophosphorique (2M) et mis dans des flacons de comptages, puis complété par 12,5ml du liquide scintillant (Optiphase HISAFE 3). On a préservé au maximum la même composition chimique des solutions que celle des solutions standards avec lesquelles la calibration et la validation ont été réalisées.

Les eaux analysées sont :

- Eaux de robinet : eau du CNESTEN, eau de kénitra et eau de Fès.
- Eaux minérales embouteillées : Sidi Hrazem, Sidi Ali, Aïn Saïss et Aïn Atlas.

Les résultats d'analyse de ces différentes eaux sont représentés dans les tableaux 23 et 24.

Ces résultats doivent être comparés à l'activité minimale détectable (AMD) calculée par la formule :

$$AMD = \frac{L_d}{Eff * V}$$

L_d : limite de détection des activités alpha/bêta

Eff : efficacité de comptage des activités alpha/bêta associé au PSA utilisé

V : volume de l'échantillon utilisé

Le calcul des activités minimales détectables a donné les résultats : $AMD(\alpha) = 0,148Bq/l$ et $AMD(\beta) = 0,913Bq/l$. Ces activités minimales détectables sont inférieures aux normes relatives aux activités alpha totales et bêta totales dans les eaux potables.

Tableau 23 : Résultats d'analyse de l'eau du CNESTEN et de Sidi Hrazem

	BF		Eau CNESTEN		Sidi Hrazem		Eau Fès	
	α	β	α	β	α	β	α	β
CPS	0,018	0,052	0,02	0,06	0,025	0,061	0,023	0,083
Activité (Bq/L)	-	-	< AMD	< AMD	< AMD	< AMD	< AMD	< AMD



Tableau 24 : Résultats d'analyse de l'eau de Kénitra, de Sidi Ali, de Aïn Saïss et de Aïn Atlas

	BF		Sidi Ali		Ain Saïss		Ain Atlas		Eau Kénitra	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
CPS	0,026	0,049	0,028	0,058	0,025	0,058	0,027	0,105	0,029	0,058
Activité (Bq/L)	-	-	< AMD	< AMD	< BF	< AMD	< AMD	< AMD	< AMD	< AMD

Les activités trouvées des eaux analysées sont toutes inférieures aux MDA du système de mesure et donc inférieures aux seuils fixés par l'OMS.



CONCLUSION GENERALE

Le CNESTEN dispose d'un matériel permettant la détection des activités alpha/bêta totales par une technique nucléaire appelée la scintillation liquide.

Le présent travail a permis, grâce à la réalisation des différents tests statistiques, test de Shapiro-Wilk, de Cochran, de Grubbs, de Fisher, test de fidélité, de justesse, de linéarité et de sélectivité, de conclure sur la validation de la méthode de détection des activités alpha/bêta totales par scintillation liquide. Le domaine de linéarité varie de 1,92 CPS à 39,75CPS. La méthode a été jugée fidèle et les limites de détection de cette méthode ont été 0,029 pour les alphas et 0,057 pour les bêtas et les limites de quantification de cette méthode ont été 0,051 pour les alphas et 0,098 pour les bêtas.

La méthode sera utilisée pour la détermination de l'activité alpha/bêta totale dans des échantillons d'eau envoyés par l'ONEP, du fait de sa rapidité et de sa fidélité.

Nous avons également étudié l'influence de la composition de l'échantillon sur les mesures. Les résultats obtenus montrent que l'échantillon à mesurer doit avoir, au maximum, la même composition des standards utilisés pour la calibration.

La réalisation de ce projet nous a consenti de bien approfondir un travail aussi bien bibliographique qu'expérimental, et de se familiariser aux travaux de recherche, en plus de s'accoutumer à la vie professionnelle.



Bibliographie et Webographie

- [1] : <http://www.cnesten.org.ma>
- [2] : <http://www.123bio.net/cours/radio/index3.html>
- [3] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Physique_de_la_radioactivit%C3%A9
- [4] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Isotopes_du_c%C3%A9sium
- [5] : <https://ehs.ucsd.edu/rad/radionuclide/Cs-134.pdf>
- [6] : Certificat d'étalonnage Calibration certificate N° CT/120199/12/°732. AREVA, CERCA LEA.
- [7] : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polonium>
- [8] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Isotopes_du_polonium
- [9] : Properties of SRM 4326
- [10] : https://fr.wikipedia.org/wiki/Compteur_proportionnel_%C3%A0_gaz
- [11] : QUANTULUSTM Measuring Extremely Low Levels of Environmental Alpha and Beta Radiation. PerkinElmer Life Sciences
- [12] : 1220 QUANTULUS Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer. PerkinElmer Life and Analytical Sciences
- [13] : Mesure quantitative des radio-isotopes par scintillation en milieu liquid ou de proximité
- [14] : Zied SELMI. Rapport de mémoire de fin d'étude "Validation d'une Méthode d'Analyse de Biotoxines Marines de Type Saxitoxines basée sur le Test de Récepteur Couplé (RBA) avec Détection Radiochimique par Scintillation Liquide". Faculté des Sciences de Tunis. 2009
- [15] : Charles J. Passo &, Gordon T. Cook. "Handbook of Environmental Liquid Scintillation Spectrometry. A compilation of theory and methods". PACKARD, USA.
- [16] : <http://www.mesure-radioactivite.fr/public/spip.php?rubrique68>
- [17] : Thorngate, McDowell et Christian 1974, McKlveen et Hohnson. 1975
- [18] : Waleed M. Abdellah. "Optimization Method to Determine Gross Alpha-Beta in Water Samples Using Liquide Scntillation Counter. Cairo, Egypt. 2013



ANNEXE 1

Table des coefficients (Test de Shapiro-Wilk)

n =	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
a1	0.7071	0.7071	0.6872	0.6646	0.6431	0.6233	0.6052	0.5888	0.5739	0.5601	0.5475	0.5359	0.5251
a2			0.1677	0.2413	0.2806	0.3031	0.3164	0.3244	0.3291	0.3315	0.3325	0.3325	0.3318
a3					0.0875	0.1401	0.1743	0.1976	0.2141	0.2260	0.2347	0.2412	0.2460
a4							0.0551	0.0947	0.1224	0.1429	0.1586	0.1707	0.1802
a5									0.0399	0.0695	0.0922	0.1099	0.1240
a6											0.0303	0.0539	0.0727
a7													0.0240

Test de Shapiro-Wilk

n \ P	0.01	0.02	0.05	0.1	0.5	0.9	0.95	0.98	0.99
3	0.753	0.756	0.767	0.789	0.959	0.998	0.999	1.000	1.000
4	0.687	0.707	0.748	0.792	0.935	0.987	0.992	0.996	0.997
5	0.686	0.715	0.762	0.806	0.927	0.979	0.986	0.991	0.993
6	0.713	0.743	0.788	0.826	0.927	0.974	0.981	0.986	0.989
7	0.730	0.760	0.803	0.838	0.928	0.972	0.979	0.985	0.988
8	0.749	0.778	0.818	0.851	0.932	0.972	0.978	0.984	0.987
9	0.764	0.791	0.829	0.859	0.935	0.972	0.978	0.984	0.986
10	0.781	0.806	0.842	0.869	0.938	0.972	0.978	0.983	0.986
11	0.792	0.817	0.850	0.876	0.940	0.973	0.979	0.984	0.986
12	0.805	0.828	0.859	0.883	0.943	0.973	0.979	0.984	0.986
13	0.814	0.837	0.866	0.889	0.945	0.974	0.979	0.984	0.986
14	0.825	0.846	0.874	0.895	0.947	0.975	0.980	0.984	0.986
15	0.835	0.855	0.881	0.901	0.950	0.975	0.980	0.984	0.987
16	0.844	0.863	0.887	0.906	0.952	0.976	0.981	0.985	0.987
17	0.851	0.869	0.892	0.910	0.954	0.977	0.981	0.985	0.987
18	0.858	0.874	0.897	0.914	0.956	0.978	0.982	0.986	0.988
19	0.863	0.879	0.901	0.917	0.957	0.978	0.982	0.986	0.988
20	0.868	0.884	0.905	0.920	0.959	0.979	0.983	0.986	0.988



ANNEXE 2

Test de Dixon

N	Level of significance α						
	0.30	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.005
3	0.684	0.781	0.886	0.941	0.976	0.988	0.994
4	0.471	0.560	0.679	0.765	0.846	0.889	0.926
5	0.373	0.451	0.557	0.642	0.729	0.780	0.821
6	0.318	0.386	0.482	0.560	0.644	0.698	0.740
7	0.281	0.344	0.434	0.507	0.596	0.637	0.680
8	0.318	0.385	0.479	0.554	0.631	0.683	0.725
9	0.288	0.352	0.441	0.512	0.587	0.635	0.677
10	0.265	0.325	0.409	0.477	0.551	0.597	0.639
11	0.391	0.442	0.517	0.576	0.638	0.679	0.713
12	0.370	0.419	0.490	0.546	0.605	0.642	0.675
13	0.351	0.399	0.467	0.521	0.578	0.615	0.649



ANNEXE 3

Table de Fisher (95%)

		Degré de liberté du numérateur														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Degré de liberté du dénominateur	1	161	199	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244	245	245	246
	2	18,5	19	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4
	3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,76	8,74	8,73	8,71	8,7
	4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6	5,96	5,94	5,91	5,89	5,87	5,86
	5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,7	4,68	4,66	4,64	4,62
	6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,1	4,06	4,03	4	3,98	3,96	3,94
	7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,6	3,57	3,55	3,53	3,51
	8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,5	3,44	3,39	3,35	3,31	3,28	3,26	3,24	3,22
	9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,1	3,07	3,05	3,03	3,01
	10	4,96	4,1	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,94	2,91	2,89	2,86	2,85
	11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,2	3,09	3,01	2,95	2,9	2,85	2,82	2,79	2,76	2,74	2,72
	12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3	2,91	2,85	2,8	2,75	2,72	2,69	2,66	2,64	2,62
	13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,63	2,6	2,58	2,55	2,53
	14	4,6	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,6	2,57	2,53	2,51	2,48	2,46
	15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,9	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,51	2,48	2,45	2,42	2,4
	16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,46	2,42	2,4	2,37	2,35
	17	4,45	3,59	3,2	2,96	2,81	2,7	2,61	2,55	2,49	2,45	2,41	2,38	2,35	2,33	2,31
	18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,37	2,34	2,31	2,29	2,27
	19	4,38	3,52	3,13	2,9	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,34	2,31	2,28	2,26	2,23
	20	4,35	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,51	2,45	2,39	2,35	2,31	2,28	2,25	2,22	2,2
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,6	2,49	2,4	2,34	2,28	2,24	2,2	2,16	2,14	2,11	2,09	
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,13	2,09	2,06	2,04	2,01	



ANNEXE 4

Test de Cochran

m \ v	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	0,999	0,975	0,939	0,906	0,877	0,853	0,833	0,816	0,801	0,788
3	0,967	0,871	0,798	0,746	0,707	0,677	0,653	0,633	0,617	0,603
4	0,907	0,768	0,684	0,629	0,59	0,56	0,537	0,518	0,502	0,488
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,507	0,478	0,456	0,439	0,424	0,412
6	0,781	0,616	0,532	0,48	0,445	0,418	0,398	0,382	0,368	0,357
7	0,727	0,561	0,48	0,431	0,397	0,373	0,354	0,338	0,326	0,315
8	0,68	0,516	0,438	0,391	0,36	0,336	0,319	0,304	0,293	0,283
9	0,639	0,478	0,403	0,358	0,329	0,307	0,29	0,277	0,266	0,257
10	0,602	0,445	0,373	0,331	0,303	0,282	0,267	0,254	0,244	0,235
11	0,57	0,417	0,348	0,308	0,281	0,262	0,247	0,235	0,225	0,217
12	0,541	0,392	0,326	0,288	0,262	0,244	0,23	0,219	0,209	0,202
13	0,515	0,371	0,307	0,271	0,246	0,229	0,215	0,205	0,195	0,189
14	0,492	0,352	0,291	0,255	0,232	0,215	0,202	0,192	0,184	0,177
15	0,471	0,335	0,276	0,242	0,22	0,203	0,191	0,182	0,174	0,167
16	0,452	0,319	0,262	0,23	0,208	0,193	0,181	0,172	0,165	0,158



ANNEXE 5

Calcul des activités émises en fonction de la date d'analyse et de la masse de la source utilisée

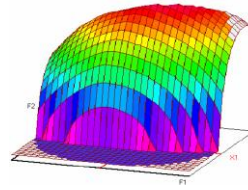
flacons	Elément	Rayonnement	date de réf	date d'analyse	t	$T_{1/2}$	λ	A(0)	A(t) (Bq/g)	masse (g)	A(Bq)
A	Cs	β	25/05/2012	09/03/2015	2,789	2,0648	0,336	402	157,619	0,491	77,359
			25/05/2012	10/03/2015	2,792	2,0648	0,336	402	157,474	0,491	77,288
			25/05/2012	11/03/2015	2,795	2,0648	0,336	402	157,329	0,491	77,217
			25/05/2012	12/03/2015	2,797	2,0648	0,336	402	157,184	0,491	77,146
			25/05/2012	17/03/2015	2,811	2,0648	0,336	402	156,463	0,491	76,792
			25/05/2012	18/03/2015	2,814	2,0648	0,336	402	156,319	0,491	76,722
			25/05/2012	19/03/2015	2,816	2,0648	0,336	402	156,176	0,491	76,651
			25/05/2012	20/03/2015	2,819	2,0648	0,336	402	156,032	0,491	76,581
B	Po	α	15/03/1994	09/03/2015	20,997	102	0,007	85,42	74,061	0,531	39,341
			15/03/1994	10/03/2015	21,000	102	0,007	85,42	74,060	0,531	39,341
			15/03/1994	11/03/2015	21,003	102	0,007	85,42	74,058	0,531	39,340
			15/03/1994	12/03/2015	21,005	102	0,007	85,42	74,057	0,531	39,339
			15/03/1994	17/03/2015	21,019	102	0,007	85,42	74,050	0,531	39,335
			15/03/1994	18/03/2015	21,022	102	0,007	85,42	74,049	0,531	39,335
			15/03/1994	19/03/2015	21,025	102	0,007	85,42	74,047	0,531	39,334
			15/03/1994	20/03/2015	21,027	102	0,007	85,42	74,046	0,531	39,333



ANNEXE 6

Calcul des efficacités de comptage et des interférences

date d'analyse	flacons	PSA	moyenne BF	CPS avec BF	CPS sans BF	CPS mal classé avec BF	CPS mal classé sans BF	CPS total	efficacité	Interférences α/β	somme interférences	
09/03/2015	A/Blanc (β)	60	0,043	35,729	35,686	10,435	10,392	46,078	0,5956	0,226	0,243	
10/03/2015		70	0,046	39,014	38,968	7,091	7,045	46,013	0,5953	0,153	0,173	
11/03/2015		80	0,05	44,665	44,615	4,216	4,166	48,781	0,6317	0,085	0,120	
12/03/2015		85	0,053	45,671	45,618	3,365	3,312	48,93	0,6343	0,068	0,113	
17/03/2015		90	0,052	46,461	46,409	2,39	2,338	48,747	0,6348	0,048	0,111	
18/03/2015		95	0,052	46,939	46,887	2,495	2,443	49,33	0,6430	0,050	0,129	
19/03/2015		100	0,057	47,158	47,101	2,186	2,129	49,23	0,6423	0,043	0,156	
20/03/2015		110	0,058	47,546	47,488	1,794	1,736	49,224	0,6428	0,035	0,242	
09/03/2015		B/Blanc (α)	60	0,027	35,4	35,373	0,651	0,624	35,997	0,4714	0,017	
10/03/2015			70	0,026	35,475	35,449	0,758	0,732	36,181	0,9197	0,020	
11/03/2015	80		0,019	35,67	35,651	1,315	1,296	36,947	0,9392	0,035		
12/03/2015	85		0,021	35,441	35,42	1,703	1,682	37,102	0,9431	0,045		
17/03/2015	90		0,018	35,369	35,351	2,393	2,375	37,726	0,9590	0,063		
18/03/2015	95		0,018	34,726	34,708	3,026	3,008	37,716	0,9588	0,080		
19/03/2015	100		0,019	33,536	33,517	4,296	4,277	37,794	0,9608	0,113		
20/03/2015	110		0,014	30,01	29,996	7,824	7,81	37,806	0,9612	0,207		



Master ST CAC Agiq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom : BOUTAHIRI Salima

Année Universitaire : 2014/2015

Titre: Mise au point de la procédure de détermination des activités alpha/bêta totales dans les eaux potables

Résumé

La radioactivité est la propriété naturelle de certains noyaux atomiques à émettre de façon spontanée un rayonnement. L'exposition à ces rayonnements présente un risque pour la santé humaine et peut aboutir au développement d'un cancer. Les seuils de l'activité alpha/bêta totale des eaux potables sont fixés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à 0,5 Bq/L pour les alphas et 1 Bq/L pour les bêtas. Il s'avère ainsi essentiel de développer et de valider des méthodes analytiques pour le contrôle de ces activités dans les eaux potables afin d'instaurer un programme de leur surveillance et de garantir un niveau acceptable de la sécurité. Le présent travail a permis de conclure sur la validation de la méthode de détection de activités alpha/bêta totales par la technique nucléaire de scintillation liquide, en étant une méthode simple et rapide, en procédant par les différents tests statistiques de validation. La méthode a été jugée fidèle et son domaine de linéarité varie de 1,92 CPS à 39,75 CPS. Les limites de détection de cette méthode ont été 0,029 pour les alphas et 0,057 pour les bêtas et les limites de quantification de cette méthode ont été 0,051 pour les alphas et 0,098 pour les bêtas. L'influence de la composition de l'échantillon sur les mesures est également étudiée dans ce travail. L'échantillon à mesurer doit avoir la même composition des standards utilisés pour la calibration. L'étude effectuée permettra le renforcement des moyens analytiques d'analyse des activités alpha/bêta totales dans les eaux potables.

Mots clés: Radioactivité – Scintillation liquide – Validation analytique – Eau potable