

# THESE

présentée à  
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR INGENIEUR

par

**Jean-Yves DAUPHIN**

Ingénieur ENSCL

ORGANISATION EN TEMPS PARTAGE  
DE TRAITEMENTS NUMERIQUES DE SPECTRES  
POUR L'EXPLOITATION DES RESULTATS  
EN ANALYSE PAR ACTIVATION



Soutenu le 18 octobre 1978, devant la Commission d'examen

MM.	M. LUCQUIN	Président
	B. VANDORPE	Rapporteur
	G. NOWOGROCKI	Examineur
	N. DREULLE	Examineur

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique

M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

Mlle SPIK Geneviève  
M. STERBOUL François  
M. TAILLIEZ Roger  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. WALLART Francis  
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie  
Informatique  
Biologie  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Chimie  
Algèbre

A . M O N P E R E

*Cette étude a été entreprise au Laboratoire de Métallurgie  
sous la direction de Monsieur le Professeur F. MONTARIOL.*

*Tout au long de notre travail nous avons admiré l'enthousiasme  
scientifique et le dynamisme qu'il a conservés jusqu'à la phase ultime  
de sa maladie.*

*Nous n'oublierons jamais l'exemple qu'il nous a laissé, et  
nous dédions cette thèse à sa mémoire.*

*Nous sommes très reconnaissants à Monsieur le Professeur LUCQUIN de l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury.*

*Cette thèse a été achevée sous la responsabilité scientifique de Monsieur le Professeur VANDORPE. Qu'il soit remercié de nous avoir permis, par ses conseils et son soutien, de mener à bien la réalisation de ce travail.*

*Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur NOWOGROCKI, Maître de Conférences à l'Université de Picardie et à Monsieur DREULLE, Directeur des Laboratoires à la Compagnie Royale Asturienne des Mines qui ont bien voulu faire partie de notre Jury.*

*Madame CHOAIN, Ingénieur C.N.R.S. nous a apporté, durant toute cette étude, son soutien constant et une aide précieuse. Qu'elle reçoive maintenant nos chaleureux remerciements.*

*Que Madame REMY, Messieurs DELAISSE, HAYET et TEMPERMANN ainsi que les opérateurs du C.I.T.I. sachent que nous avons beaucoup apprécié leur accueil toujours sympathique et la compétence de leurs services.*

*Que tous nos camarades du Laboratoire de Métallurgie soient assurés du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.*

*Enfin nous remercions vivement Mademoiselle OLIVIER et Madame SAINLEGER pour avoir assuré l'impression de ce mémoire.*

## INTRODUCTION

Le laboratoire de Métallurgie avait entrepris, il y a quelques années, une étude des propriétés mécaniques du magnésium de haute pureté nécessitant une analyse très fine du métal utilisé, notamment en ce qui concerne la sensibilité.

On utilisait alors pour les contrôles l'analyse par activation aux neutrons thermiques et la comparaison des activités de l'échantillon et d'étalons irradiés dans les mêmes conditions. La mesure des activités utilisait la spectrométrie NaI multicanaux et l'analyse quantitative s'effectuait par intégration manuelle de la surface des pics dans le spectre.

Cette technique nécessitait donc des traitements chimiques complexes des impuretés à l'état de traces conduisant à la séparation de chaque élément.

Le but initial de notre travail était d'améliorer les résultats spectrométriques donnés par la sonde NaI que nous utilisions. Il nous fallait étudier l'influence de certains paramètres physiques sur la détection des rayonnements en vue de déterminer les conditions optimales de mesures des activités.

Par la suite nous avons orienté notre travail vers la recherche de nouvelles méthodes d'exploitation des spectres, applicables aux spectres complexes. Nous avons pensé dans un premier temps améliorer les résultats en exploitant directement les enregistrements obtenus par les moyens du calcul numérique. Nous espérons, en même temps, pouvoir ainsi diminuer la complexité des opérations chimiques nécessaires. Nous avons alors réalisé les premiers traitements numériques sur nos spectres.

Les résultats obtenus nous ont conduits, dans un deuxième temps, à faire porter notre effort d'amélioration sur l'efficacité et la rapidité de l'ensemble de la méthode d'exploitation. Nous avons donc étudié plus particulièrement les possibilités offertes par l'emploi du Temps Partagé. L'ensemble des techniques que nous avons développées dans ce mode de traitement a été par la suite étendu aux problèmes de calcul rencontrés dans les autres activités du laboratoire.

Ce mémoire qui rassemble l'essentiel de ces études se compose de 4 chapitres.

Le premier chapitre décrit les caractéristiques du système de mesure, les conditions opératoires et la méthode d'utilisation des spectres que

nous avons mises au point. Nous y exposons également notre mode d'organisation des données et des traitements numériques.

L'étude de ces différents traitements fait l'objet des trois autres chapitres.

Le chapitre deux concerne les lissages de spectres. Nous y décrivons le procédé que nous avons mis au point et les comparaisons que nous avons effectuées avec deux autres procédés.

L'objet principal du chapitre trois est un sous programme de traitement de photopics. Ce sous programme a deux rôles : calculer avec précision l'abscisse du sommet d'un pic et de ses points d'inflexion et mesurer l'aire située sous ce pic en tenant compte du fond sous jacent. Nous exposons ensuite les vérifications que nous avons effectuées et qui nous ont permis de déterminer un écart d'intégration optimal. Un exemple d'application termine ce chapitre.

Dans le quatrième chapitre nous abordons le problème des spectres de mélanges. Nous avons mis au point un sous programme utilisant une résolution par moindres carrés et faisant appel à une bibliothèque de spectres étalons. Ce sous programme comporte une compensation automatique de la dérive en énergie des spectres ainsi qu'une option de pondération du système tenant compte de la variance des spectres étalons. Nous rendons compte également des essais effectués avec ce sous-programme qui ont mis en évidence particulièrement la nécessité de séparations chimiques préalables par groupes d'éléments.

Dans l'annexe qui termine ce mémoire nous avons rassemblé les informations que nous ne pouvions pas détailler dans chacun des chapitres : les procédures utilisées en Temps Partage telles que la constitution d'une bibliothèque de sous programmes, le détail des textes des principaux programmes et des commandes secondaires spécialisées ainsi que les études que nous avons effectuées sur un schéma de séparation chimique adapté à notre problème d'analyse.

C H A P I T R E I

EXPLOITATION DES RESULTATS DE SPECTROMETRIE  $\gamma$   
ANALYSE DES CORRECTIONS A APPORTER

I.1.	<u>MESURE DE L'ACTIVITE <math>\gamma</math> - SPECTRES</u>	p. 9
	I.1.1. Principe de la détection du rayonnement	9
	I.1.2. Spectrométrie multicanaux	9
	I.1.3. Caractéristiques de fonctionnement du détecteur	10
	I.1.3.1. Rendement	
	I.1.3.2. Pouvoir de résolution	
	I.1.3.3. Définition du spectre	
I.2.	<u>ANALYSE DES EFFETS SECONDAIRES</u>	14
	I.2.1. Effets secondaires nécessitant une correction	14
	I.2.1.1. Mouvement propre du détecteur	
	I.2.1.2. Effet de temps mort	
	I.2.1.3. Variations de l'échelle d'énergie d'un spectre	
	I.2.2. Autres effets secondaires	16
	I.2.2.1. Rétrodiffusion Compton du blindage	
	I.2.2.2. Emission X secondaire du blindage	
	I.2.2.3. Effet d'échappement de l'énergie	
I.3.	<u>ASPECTS STATISTIQUES DES COMPTAGES</u>	17
	I.3.1. Loi statistique des comptages	17
	I.3.2. Limites de détection et de mesure	19
	I.3.3. Procédés statistiques en spectrométrie multicanaux	20
I.4.	<u>METHODES DE MESURE ET D'EXPLOITATION DES SPECTRES</u>	21
	I.4.1. Méthode d'analyse	21
	I.4.2. Conditions spectrométriques	21
	I.4.2.1. Matériel utilisé	
	I.4.2.2. Rendement - Géométrie de comptage	

I.4.2.3. Définition numérique de nos comptages Gammes d'énergie	
I.4.2.4. Temps de comptage	
I.4.2.5. Correction de mouvement propre	
I.4.2.6. Autoabsorption des sources Coefficient de comptage	
I.4.3. Limites de détection	27
I.4.3.1. Optimisation de la zone de détection	
I.4.3.2. Limites de détection théoriques et réelles	
I.4.3.3. Cas des isotopes de courtes périodes (inférieure à 15 h)	
I.5. - <u>ORGANISATION DES DONNEES SPECTROMETRIQUES</u>	
<u>TRAITEMENTS NUMERIQUES</u>	34
I.5.1. Enregistrements et fichiers de données	34
I.5.2. Programmes d'introduction des données	35
I.5.3. Système de calcul	36
I.5.4. Programmes simples de traitements	37

## C H A P I T R E    I I

TRAITEMENTS DE LISSAGE DES SPECTRES. SOUS-PROGRAMME LISS
--

II.1. <u>BUT DES PROGRAMMES DE LISSAGE DES COURBES</u>	41
II.2. <u>PROCEDES ETUDIES</u>	41
II.2.1. Convolution d'une courbe expérimentale	41
II.2.2. Amélioration de l'efficacité d'une convolution	43
II.2.3. Modification de la convolution de PICARD	44
II.2.4. Lissages polynomiaux	45
II.2.5. Description du procédé de lissage mis au point	46

II.3. <u>FONCTIONNEMENT DU SOUS-PROGRAMME LISS</u>	47
II.4. <u>ESSAIS ET COMPARAISON DES TROIS PROCÉDES</u>	50
II.4.1. Amélioration de la dispersion : comparaison des efficacités	50
II.4.1.1. Données particulières utilisées	
II.4.1.2. Effet de la dispersion	
II.4.1.3. Effet du nombre de lissages	
II.4.1.4. Forme résiduelle des données	
II.4.1.5. Limitation concernant nos essais d'efficacité	
II.4.2. Influence des lissages sur la forme des spectres	57
II.4.2.1. Stabilité du sommet et des points d'inflexion des pics	
II.4.2.2. Effet de nivellement	
II.4.2.3. Variation de la surface des pics	
II.4.3. Conclusion des essais	65

### C H A P I T R E   I I I

DETERMINATION DE LA POSITION ET DE L'AIRES D'UN PHOTOPIC - SOUS PROGRAMME AFLEX
--

III.1. <u>BUT</u>	69
III.2. <u>DETERMINATION DE LA POSITION D'UN PHOTOPIC</u>	69
III.2.1. Calcul des points d'inflexion	70
III.2.2. Détermination de la vallée des pics	72
III.2.2.1. Principe	
III.2.3. Calcul du sommet d'un pic. Correction	74
III.2.3.1. Principe	

III.3. <u>CALCUL DE L'AIRE DU PIC. DETERMINATION DU CANAL CENTRAL ET DE L'ECART D'INTEGRATION</u>	76
III.3.1. Principe	77
III.3.2. Estimation des erreurs	79
III.3.3. Effet du fond sous-jacent sur l'erreur relative de l'aire mesurée	79
III.4. <u>FONCTIONNEMENT</u>	82
III.5. <u>ESSAIS</u>	88
III.5.1. Essai de précision du calcul des points d'inflexion	88
III.5.2. Essais pratiques pour déterminer la méthode de calcul de l'emplacement du sommet	89
III.5.3. Détermination de l'écart d'intégration	91
III.5.4. Influence d'un fond continu sous-jacent	93
III.5.5. Application à un dosage de sodium	96
III.5.5.1. Conditions opératoires	
III.5.5.2. Séparation chimique du sodium	
III.5.5.3. Comparaison des résultats	
III.5.5.4. Détection limite Comparaison avec l'absorption atomique	

## C H A P I T R E I V

ANALYSE QUANTITATIVE DES COMPOSANTS D'UN SPECTRE COMPLEXE
--

IV.1. <u>SPECTRES COMPLEXES</u>	107
IV.2. <u>METHODE DE RESOLUTION PAR MOINDRES CARRES</u>	107
IV.2.1. Principe de la méthode	107
IV.2.2. Erreurs sur les résultats - choix des tests de validité	109

IV.2.3. Courbe des résidus	110
IV.2.4. Variance des spectres étalons : amélioration du calcul des coefficients de pondération.	110
IV.3. <u>CORRECTION DE LA DERIVE DE L'ECHELLE DES ENERGIES</u>	112
IV.3.1. Définition des paramètres g et z	112
IV.3.2. Principe du calcul du spectre corrigé	114
IV.3.3. Sous programme AJUST	116
IV.3.4. Calcul des paramètres g et z	116
IV.3.5. Correction automatique de la dérive par itération	118
IV.4. <u>BIBLIOTHEQUE D'ETALONS</u>	121
IV.5. <u>SOUS PROGRAMME RESL</u>	123
IV.5.1. Préparation des données	123
IV.5.2. Résolution du système linéaire. Sous-programme MCP	124
IV.5.3. Fonctionnement de RESL	125
IV.6. <u>ESSAIS DU SOUS-PROGRAMME RESL</u>	126
IV.6.1. Mélange étudié	130
IV.6.2. Résultats de l'analyse du mélange	132
IV.6.3. Analyse du mélange avec correction de dérive en énergie	132
IV.6.4. Analyse du mélange en présence d'un élément étranger	135
IV.6.5. Commentaires	142
IV.7. <u>SEPARATIONS CHIMIQUES PAR GROUPES D'ELEMENTS ASSOCIES A L'UTILISATION DU SOUS-PROGRAMME RESL</u>	144

C O N C L U S I O N

A N N E X E

# CHAPITRE I

EXPLOITATION DES RESULTATS DE SPECTROMETRIE  $\gamma$

ANALYSE DES CORRECTIONS A APPORTER

## I.1. - MESURE DE L'ACTIVITE $\gamma$ - SPECTRES

### I.1.1. PRINCIPE DE LA DETECTION DU RAYONNEMENT

L'interaction avec la matière des rayons  $\gamma$  produit 3 phénomènes principaux :

- L'effet photoélectrique ou absorption totale de l'énergie du photon
- L'effet Compton ou collision élastique entre un photon et un électron
- La production de paire (si l'énergie du photon est supérieure à 1,02 MeV) ; le photon absorbé par le noyau donne naissance à un couple positron-électron. Ce phénomène est toujours suivi de l'annihilation du positron soit de l'émission de 2 rayons  $\gamma$  de 511 KeV.

Ces trois effets produisent une ionisation et c'est le cristal scintillateur en NaI qui convertit ces mouvements d'électrons en énergie lumineuse qu'à son tour le photomultiplicateur traduit en impulsions électriques.

Au total ces signaux électriques ont une amplitude proportionnelle à l'énergie (totale ou partielle) cédée par le photon au scintillateur.

### I.1.2. SPECTROMETRIE MULTICANAUX

L'analyse des impulsions produites par le détecteur est assurée par un sélecteur d'amplitudes multicanaux qui donne la répartition, dans un temps donné, du nombre d'impulsions produites en fonction de leur amplitude. La courbe obtenue est le spectre  $\gamma$  expérimental du rayonnement mesuré et constitue en réalité le résultat de la superposition des 3 effets d'interaction des photons avec le cristal et de nombreux effets parasites (I.1 et I.5).

La figure suivante (fig.I.1) schématise la différence qui existe entre le spectre expérimental et le spectre théorique d'énergie de l'émission  $\gamma$ .

Le caractère remarquable des spectres expérimentaux est la présence d'un ou plusieurs pics d'absorption totale ou photopic, de forme approximativement gaussienne.

L'abscisse du sommet d'un pic détermine son énergie et conduit à une utilisation qualitative de la spectrométrie en permettant d'identifier le radioisotope émetteur (I.1 à I.4).

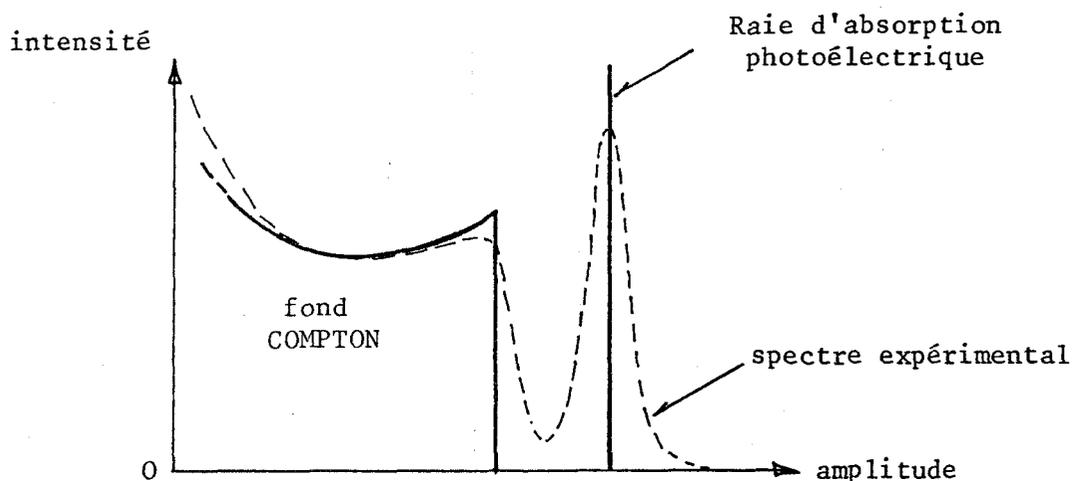


Figure I.1

### Spectre d'un émetteur $\gamma$ monoénergétique

Lorsqu'un échantillon comporte un seul radioélément, toute zone du spectre présente une intensité (nombre de coups) proportionnelle à l'activité de cet élément donc à son abondance dans l'échantillon : ceci permet l'exploitation quantitative des résultats. L'intensité d'un photopic, c'est-à-dire son intégration de part et d'autre de son sommet fournit alors une mesure de l'activité particulièrement sélective.

Lorsque plusieurs émetteurs  $\gamma$  sont présents, les photopics peuvent alors interférer. Les activités des composants sont calculées en effectuant une analyse numérique du spectre complexe obtenu.

#### I.1.3. CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT DU DETECTEUR

Un ensemble de détection NaI possède, comme tout détecteur, un rendement et un pouvoir de résolution. Le caractère numérique de la spectrométrie multicanaux fait de plus intervenir la notion de définition du spectre.

##### I.1.3.1. Rendement

On définit habituellement (I.5) pour une sonde :

$$\text{le rendement global } r = \frac{\text{Nombre de photons comptés}}{\text{Nombre réel de désintégrations}}$$

la photofraction  $p = \frac{\text{Nombre de photons comptés dans le photopic}}{\text{Nombre total de photons comptés}}$

Il est évident qu'on recherche toujours  $p$  et surtout  $r$  les plus grands possible pour une simple question de sensibilité.

D'une façon générale le rendement dépend de l'énergie de rayonnement (fig. I.2) de l'angle solide qu'occupe le cristal vu de la source,

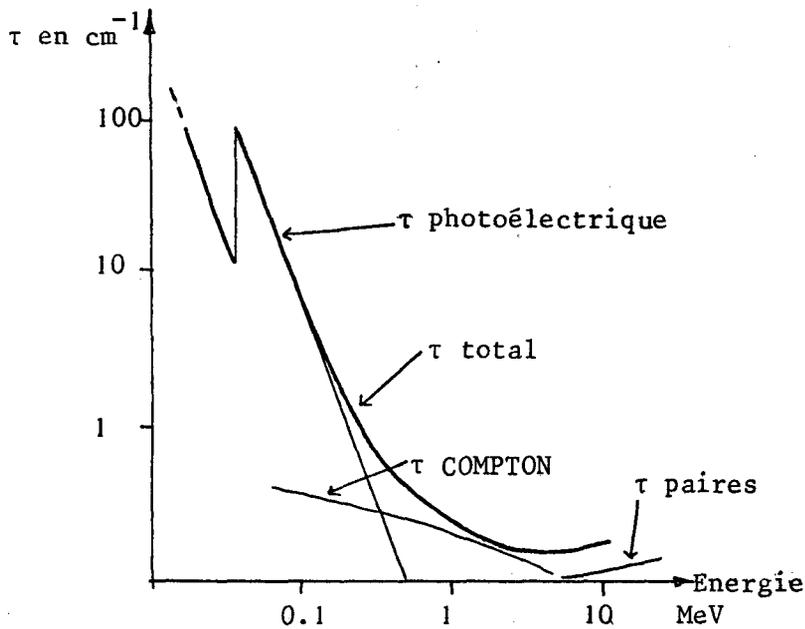


Figure I.2

$\tau$  coefficient d'absorption de NaI d'après HEATH (I.5)

c'est-à-dire de la distance source-détecteur (I.6, I.7) et des dimensions du cristal scintillateur (I.8). En effet, la probabilité d'absorption dans le cristal, de l'énergie d'un photon, donc le rendement  $r$ , augmente avec le volume du détecteur. Mais c'est surtout la photofraction  $p$  qui est améliorée par l'emploi d'un cristal de grande taille. En effet, c'est le mode d'absorption, comme le montre le schéma suivant (fig. I.3), dans le cas d'un photon d'énergie moyenne (inférieure à 1 - 1,5 MeV) qui variera avec le volume du détecteur.

Dans les 2 cas, un photon sera compté mais il fera partie du fond Compton dans un spectre obtenu avec le petit cristal et appartiendra au photopic pour le grand cristal.

Le cas d'un photon de grande énergie ( $> 1,5$  MeV), donnant lieu à la création de paire, fait apparaître des phénomènes parasites (I.1, I.2, I.5) qui dépendent aussi des dimensions du cristal.

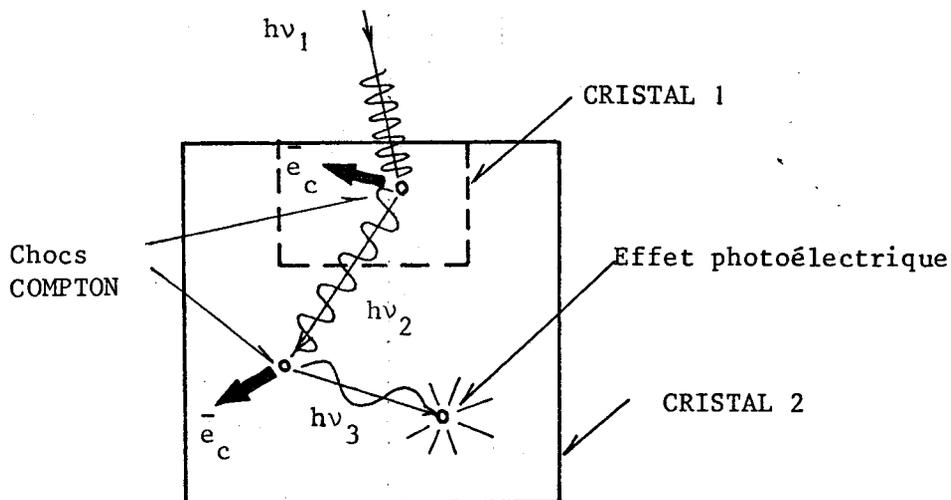


Figure I.3

Effet de la dimension du cristal scintillateur  
sur le rendement de la sonde

#### I.1.3.2. Pouvoir de résolution

Si le rayonnement  $\gamma$  incident est monoénergétique, une raie devrait correspondre à l'effet photoélectrique. Or, il apparaît qu'à l'énergie totale des photons correspond un pic de largeur appréciable.

Les principales causes de cet étalement sont :

- l'hétérogénéité du cristal et du rendement à la surface de la photocathode
- le caractère statistique de l'émission lumineuse et du gain du photomultiplicateur.

Le pouvoir de résolution est un des paramètres principaux de détecteur. Il s'exprime par :

$$\rho = \frac{\Delta E}{E}$$

$\Delta E$  étant la largeur à mi-hauteur d'un pic d'énergie  $E$ .

On observe que lorsque  $E$  augmente les photopics présentent une largeur à mi-hauteur croissante et une forme de plus en plus étalée. Lorsque la taille du cristal augmente,  $\rho$  augmente également donc la résolution diminue.

On mesure  $\rho$  grâce à l'émission 651 KeV du  $^{137}\text{Cs}$ . Pour un cristal de 51 mm x 51 mm  $\rho$  vaut 8,5 % environ et 10,5 % pour un cristal de 78 mm x 78 mm.

Le principal défaut de la spectrométrie par sonde NaI réside dans son faible pouvoir de résolution. L'emploi des détecteurs à semi-conducteurs type Ge-Li représente un gain considérable de sélectivité. Cependant le rendement de ces détecteurs est bien inférieur à celui d'un cristal NaI de même volume (5 à 8 %).

### I.1.3.3. Définition du spectre

La définition d'un spectre représente le nombre de points utilisés pour couvrir l'étendue de mesure en amplitude donc en énergie (fig. I.4). Cette grandeur s'exprime en KeV par canal. La définition a une signification importante lorsqu'on pratique des calculs numériques sur un spectre multicanaux puisqu'elle détermine le nombre de points décrivant un photopic par exemple.

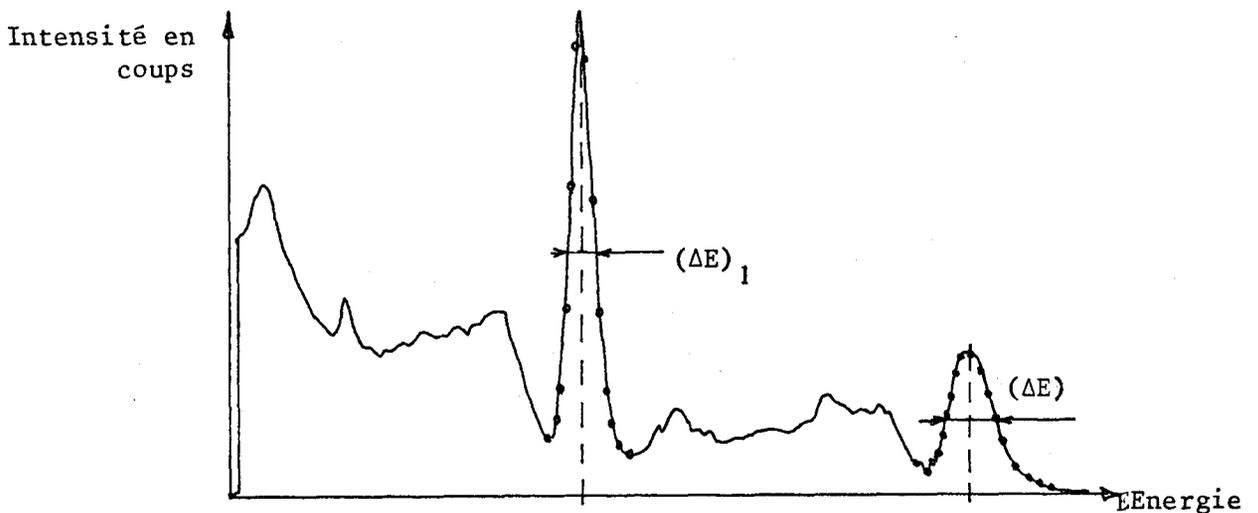


Figure I.4

Définition numérique d'un spectre

Il est évident qu'on améliore la précision des traitements numériques en utilisant une définition élevée mais afin d'obtenir une telle définition on est généralement contraint de travailler sur une étendue d'énergie réduite.

## I.2. - ANALYSE DES EFFETS SECONDAIRES

L'examen d'un spectre réel fait apparaître certains détails qui en compliquent l'allure générale et dont l'interprétation est indispensable pour un traitement correct du spectre.

Nous allons examiner ces diverses causes en séparant celles qui nécessitent une correction indispensable de celles pouvant être considérées comme des constantes de l'émission donc tolérables dans le spectre sans traitement particulier.

### I.2.1. EFFETS SECONDAIRES NECESSITANT UNE CORRECTION

#### I.2.1.1. Mouvement propre du détecteur

Il résulte du bruit de fond électronique, de la radioactivité ambiante et des rayonnements cosmiques.

Ces deux dernières causes justifient l'emploi, pour les mesures, d'une enceinte de blindage, en plomb le plus souvent, qui enferme source et détecteur et les soustrait à l'activité ambiante.

Ce mouvement propre doit être soustrait à chaque mesure et représente donc la première correction d'un spectre expérimental. Dans le cas de mesure d'activités faibles ( $A_{\text{source}} < 10 \cdot A_{\text{mouvement propre}}$ ) cette correction est évidemment très importante : on enregistre le mouvement à déduire peu de temps avant ou après la source pour tenir compte du caractère fluctuant de cette émission qui peut doubler en quelques heures. Dans le cas d'activités importantes c'est souvent un enregistrement moyen de ce bruit de fond qui est soustrait au spectre.

#### I.2.1.2. Effet de temps mort

Le "temps mort" de l'appareil s'exprime en pourcentage d'impulsions non traitées par le système lorsque le taux de comptage est élevé. La correction s'effectue de façon automatique en augmentant du même pourcentage le temps alloué au comptage. Le système de correction est habituellement satisfaisant jusqu'aux valeurs de temps mort de 30 % environ.

Un autre effet du comptage de fortes activités est un décalage de l'abscisse des spectres qui altère la mesure des énergies.

### I.2.1.3. Variations de l'échelle d'énergie d'un spectre

La relation Energie/Amplitude d'impulsions est caractérisée par un seuil et une pente d'étalonnage (fig. I.5). Les imperfections du système de mesure ont un effet de non linéarité négligeable.

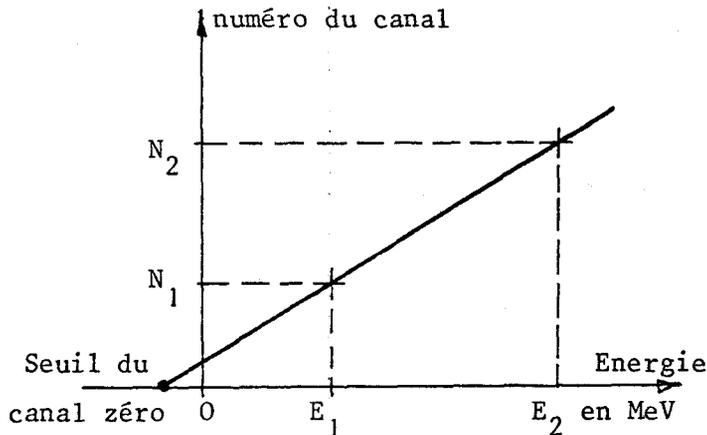


Figure I.5

Pente d'étalonnage

La pente d'étalonnage dépend du gain de la chaîne d'amplification et de la définition choisie pour le convertisseur. Elle permet d'adapter l'étendue de mesure en énergie. Les variations thermiques et statistiques des gains du photomultiplicateur et de l'amplificateur sont responsables des fluctuations de cette pente.

Le seuil du canal zéro est un réglage du convertisseur qui permet de décaler la région d'intérêt en conservant la définition du spectre. Les taux de comptage élevés et l'effet de température sur le réglage analogique du zéro sont responsables de la dérive de ce seuil.

L'ampleur de ces dérives est importante et l'on peut estimer que 1 °C d'écart sur la température de la sonde entraîne globalement un décalage d'un canal sur l'emplacement d'un photopic.

Ces fluctuations ont deux conséquences de nature différente :

- les dérives de pente et de seuil entraînent, lors d'un comptage de longue durée, une détérioration de la résolution se traduisant par l'élargissement des photopics. Pour limiter cet effet, un système électronique

de stabilisation semble la solution la plus appropriée et, dans le cas de mesures de grande sensibilité, cet accessoire est indispensable.

- On constate, entre deux comptages, la non reproductibilité des valeurs de pente et de seuil. Ceci est particulièrement gênant lors de la décomposition de spectres complexes pour laquelle il est indispensable de comparer des spectres strictement de même "échelle". C'est dans ce cas que l'emploi d'un traitement numérique est le plus efficace. Divers types de compensation de ce genre ont été proposés (I.9 à I.12).

### I.2.2. AUTRES EFFETS SECONDAIRES

Les effets parasites dont il va être question, s'ils peuvent parfois compliquer l'interprétation d'un spectre, peuvent être considérés comme faisant partie intégrante de celui-ci (fig. I.6).

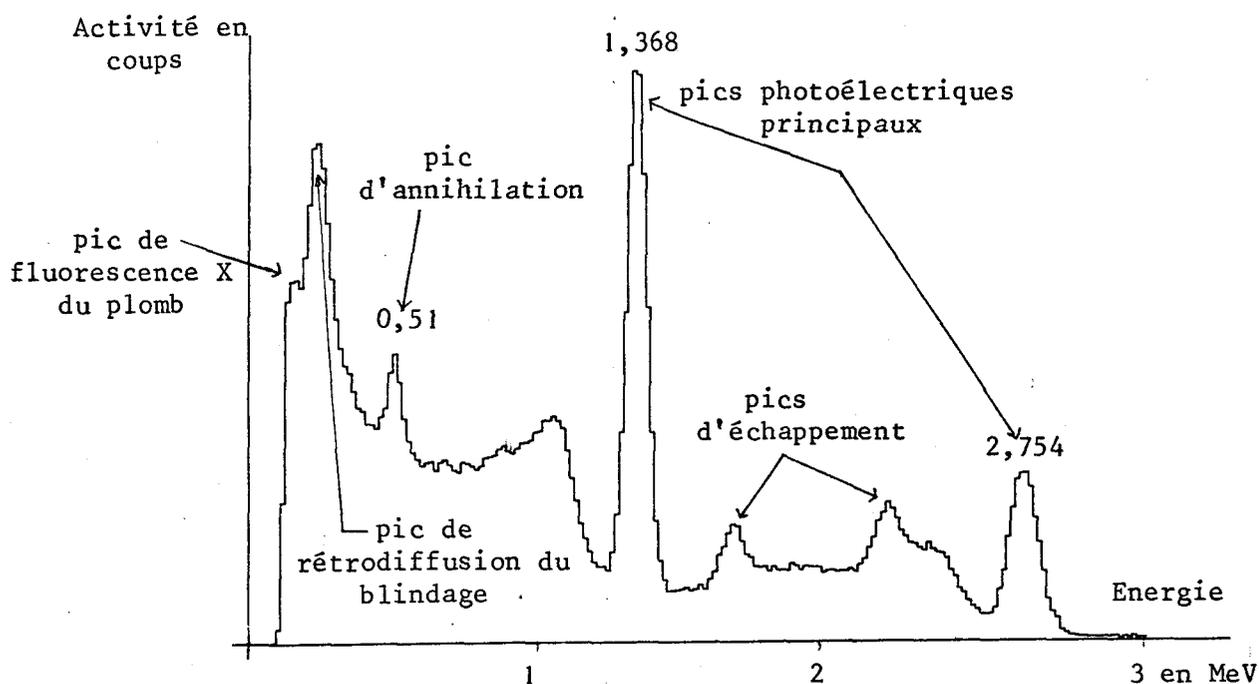


Figure II.6

Effets secondaires visibles sur le spectre du  $^{24}\text{Na}$

En effet, pour un détecteur donné et en présence de ces effets secondaires, on constate que les spectres obtenus pour des activités variables restent bien homothétiques.

#### I.2.2.1. Rétrodiffusion Compton du blindage

Elle se traduit par l'apparition, dans le fond Compton d'un spectre, d'un pic situé aux environs de 200 à 400 KeV et d'amplitude variable avec les dimensions de l'enceinte de comptage et de la nature du blindage. L'utilisation du plomb pour ce dernier minimise son importance.

#### I.2.2.2. Emission X secondaire du blindage

Les photons émis provoquent à la surface du blindage une émission de fluorescence X caractéristique de l'élément constitutif. A cet égard le choix du plomb présente donc un inconvénient et entraîne l'apparition dans le spectre d'un pic parasite assez intense d'énergie 72 KeV. Cette énergie est suffisamment faible cependant pour ne provoquer que très rarement des interférences avec des énergies intéressantes.

On peut éliminer ce pic en doublant l'intérieur de l'enceinte d'une feuille d'un absorbant critique de ce rayonnement X (aluminium par exemple).

#### I.2.2.3. Effet d'échappement de l'énergie

Très souvent, lorsque l'énergie d'un photon est importante (> 1,5 MeV environ) une partie seulement de cette énergie est captée par le détecteur.

La production de paire donne naissance à deux photons de 511 KeV provenant de l'annihilation du positron et qui peuvent s'échapper du cristal. Il en résulte l'apparition de pics parasites dans le spectre.

### I.3. - ASPECTS STATISTIQUES DES COMPTAGES

#### I.3.1. LOI STATISTIQUE DES COMPTAGES

Les émissions de rayonnement étant des phénomènes quantifiés leur observation s'accompagne d'une dispersion statistique.

Dans la plupart des cas, le nombre de photons comptés pendant le temps  $t$  du comptage est suffisamment élevé ( $N > 100$ ) pour que l'on puisse

assimiler la loi de répartition de cette dispersion à une loi de LAPLACE-GAUSS de variance égale à la valeur moyenne.

$$\text{Var} (N_i) = \bar{N} \quad \bar{N} = \text{valeur moyenne des } N_i$$

et d'écart type :

$$\sigma N_i^2 = \text{Var} (N_i) = \bar{N}$$

On définit le pourcentage d'erreur probable e, si l'on s'est fixé un niveau de confiance  $\alpha$  %

$$e = 100 \cdot \frac{\Sigma N}{N} \cdot u \%$$

u étant le fractile de la loi de Gauss pour le niveau de confiance  $\alpha$  %.

Les définitions précédentes concernent uniquement un comptage d'événements d'une seule nature dont on recherche la valeur moyenne  $\bar{N}$  et la précision statistique.

Dans le cas où la mesure consiste en une fonction F de plusieurs mesures intermédiaires  $X_i$ , indépendantes et soumises à une loi de répartition connue, l'écart type et l'erreur probable s'obtiennent en utilisant la relation générale suivante :

$$\sigma_F = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial X_i}\right)^2 \sigma_{X_i}^2}$$

avec  $F = f(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n)$

C'est le cas de l'interprétation des résultats de spectrométrie qui fait appel à de telles fonctions de plusieurs variables de répartition gaussienne, de même que les mesures dont elles dérivent, et dont on peut ainsi exprimer le pourcentage d'erreur probable e %.

Très souvent, le problème se trouve posé d'une autre façon, le pourcentage d'erreur probable sur un résultat est fixé d'avance.

Des abaques permettent de déterminer les valeurs optimales des comptages  $X_i$  à effectuer, certaines variables étant fixées (mouvement propre par exemple) (I.3, I.13).

### 1.3.2. LIMITES DE DETECTION ET DE MESURE

L'activité d'un isotope est mesurée par différence avec un bruit de fond :

$$N = N_1 - N_2$$

$N_1$  = activité brute de la source

$N_2$  = activité du bruit de fond

$N$  = activité de l'isotope recherché.

Le bruit de fond se compose au moins d mouvement propre de l'a pareil mais peut comprendre également l'activité d'autres isotopes parasites dans la zone d'énergie fixée pour la mesure.

Pour pouvoir affirmer la présence de l'isotope recherché, il faut que cette différence soit significativement non nulle donc que  $N$  soit supérieur à une valeur limite  $N_L$ .

Le critère retenu habituellement pour cette limite est :

$$\sigma N_L = N_L$$

soit 100 % d'erreur probable sur  $N$  pour un niveau de confiance  $\alpha$  choisi correspondant à un fractile  $U$  de la loi de Gauss.

On a :

$$\sigma^2 N_L = \sigma^2 N_1 + \sigma^2 N_2$$

$$\sigma^2 N_L = N_L + 2 N_2$$

En écrivant l'erreur probable :

$$e_U = 100 \cdot U \cdot \frac{\sqrt{N_1 + 2 N_2}}{N_L} = 100 \%$$

d'où

$$N_L = \frac{U^2}{2} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{8 N_2}{U^2}} \right)$$

Par convention, la limite de détection est définie comme étant le double de cette valeur et la limite de mesure est fixée à 5 fois la valeur de cette limite de détection.

$$N_D \text{ limite de détection} = 2 \cdot N_L$$

$$N_M \text{ limite de mesure} = 10 \cdot N_L$$

Le plus souvent le niveau de confiance utilisé est  $\alpha = 95 \%$  soit  $U = 1,96$ .  
On a alors :

$$N_D \text{ limite de détection} = 3,92 (1 + \sqrt{1 + 2,04 N_2})$$

Pour cette valeur, il existe 2,5 % de chance pour que N soit nul donc pour que l'isotope ne soit pas présent.

### I.3.3. PROCÉDES STATISTIQUES EN SPECTROMÉTRIE MULTICANAUX

En spectrométrie multicanaux, le plus souvent, le traitement quantitatif d'un spectre consiste à "intégrer" une zone, soit à sommer le contenu de certains canaux adjacents. L'erreur commise sur le nombre total ainsi obtenu est identique à celle que l'on aurait obtenue en pratiquant la même mesure en monocanal. En effet, les erreurs de comptage dans un canal se compensent avec celles des deux canaux voisins. Seuls subsistent donc les effets marginaux, comme en spectrométrie monocanal.

Les traitements concernant l'ensemble des points d'un spectre utilisent, eux, l'écart type calculé sur le contenu de chaque canal.

## I.4. - METHODES DE MESURE ET D'EXPLOITATION DES SPECTRES

### I.4.1. METHODE D'ANALYSE

Avant de décrire nos conditions spectrométriques et les améliorations que nous avons apportées à l'exploitation des résultats de spectrométrie, rappelons rapidement dans quel contexte sont obtenus les spectres  $\gamma$  que nous avons traités.

L'irradiation aux neutrons thermiques des échantillons s'effectue dans la pile EL<sub>3</sub> du C.E.N. de SACLAY. La méconnaissance du flux pendant l'irradiation impose d'utiliser une technique d'analyse par comparaison avec des étalons subissant les mêmes traitements. En tenant compte des délais de transport depuis la pile, cette technique permet de doser des éléments dont la période excède 5 heures environ.

Les limites de détection propres à cette méthode dépendent de l'abondance isotopique et de la section de capture de l'isotope activé ; elles sont très variables d'un élément à l'autre. La sélectivité insuffisante de la spectrométrie  $\gamma$  à scintillation ne permet pas habituellement une analyse directe d'un échantillon par comparaison d'intensité de photopics.

Les traitements numériques de spectres complexes sont théoriquement capables d'analyser des spectres mal résolus mais il faudrait pour cela connaître les éléments réellement présents dans l'échantillon.

La méthode que nous avons adoptée utilise des séparations chimiques pour isoler les radioéléments par groupes. Chaque groupe rassemble ainsi des éléments connus à l'avance et en petit nombre dont les spectres complexes peuvent alors être analysés par les traitements numériques que nous avons mis au point.

### I.4.2. CONDITIONS SPECTROMETRIQUES

#### I.4.2.1. Matériel utilisé

Le spectromètre que nous possédons comporte :

- une sonde NaI (Tl) cylindrique, (D = 51 mm, H = 51 mm) située dans une enceinte de comptage en plomb doublé d'aluminium (volume intérieur = 10 litres

environ). Le pouvoir de résolution  $\rho$  de cette sonde est représenté sur la figure I.7

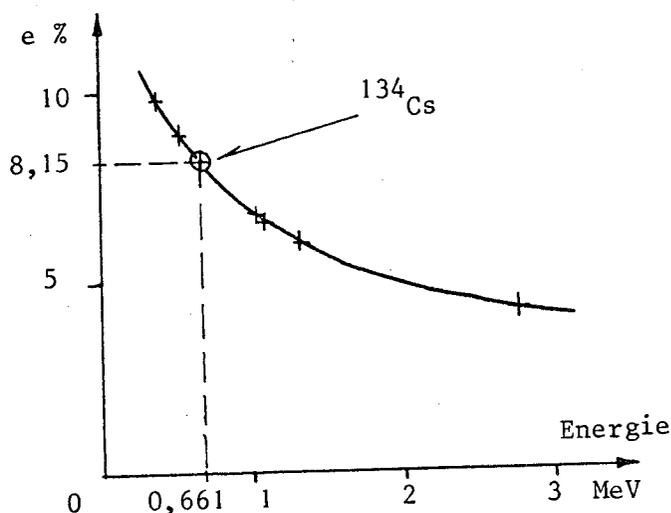


Figure I.7

Pouvoir de résolution  $\rho = f(t)$  de la sonde utilisée

- un sélecteur multicanaux Intertechnique SA40B. Cet appareil permet le groupage des mémoires par spectres de 400, 200 ou 100 canaux et la soustraction automatique d'un mouvement propre.

L'appareil électronique ne possède pas de stabilisateur de pic. Les problèmes soulevés par les dérives ont été abordés uniquement par le calcul.

Les résultats numériques des mesures peuvent être :

- transcrits sur une imprimante
- convertis en enregistrements analogiques sur une table traçante
- obtenus sur ruban perforé. La sortie se fait alors directement sur console TELETYPE ASR33 grâce à un interface que nous avons réalisé nous-même (cadence 110 bauds). Nous avons pu ainsi générer un format de sortie qui permet ensuite la relecture par le calculateur en Temps partagé.

#### I.4.2.2. Rendement, Géométrie de comptage

Nous utilisons une technique de comparaison avec des étalons qui fait que nous ignorons le rendement global de notre équipement mais que nous devons pratiquer des mesures à rendement constant, c'est-à-dire une géométrie de comptage reproductible.

Après étude, nous avons déterminé une distance optimale source-étalon (8,5 cm). Un montage en matériau peu absorbant (PVC) permet de placer les sources dans l'axe de la sonde, et garantit le respect de cette distance (le terme de source désigne le matériau émetteur  $\gamma$  dont on mesure le spectre d'émission).

Nous utilisons deux types de sources :

● Sources en phase liquide

Les récipients de comptage sont de forme cylindrique en matière plastique moulée ( $\emptyset = 30$  mm, H = 60 mm) et le volume de toutes les sources liquides a été fixé à 30 ml.

Ces conditions garantissent :

- la meilleure géométrie possible grâce à la très bonne stabilité des formes des récipients.

- l'absence de phénomènes d'adsorption très souvent observée dans les parois d'un récipient en verre (nous avons constaté dans le cas de l'antimoine une fixation sur les parois atteignant 30 % de l'activité initiale).

● Sources en phase solide

Ce sont soit des précipités produits lors d'une séparation chimique soit des fixateurs d'ions (fixateurs minéraux ou résines organiques) contenant le radioisotope. Dans ce cas, nous les centrifugeons au fond des mêmes récipients que ci-dessus. Cette technique nous paraît satisfaisante du point de vue de la géométrie puisque, pour une séparation chimique donnée, la quantité de solide constituant la source est toujours la même.

I.4.2.3. Définition numérique de nos comptages - Gammes d'énergie

Nous avons choisi d'utiliser des enregistrements de 200 canaux pour l'ensemble des mesures. De cette façon, nous avons conservé la possibilité de comparer visuellement deux spectres sur le sélecteur.

Afin de faciliter les comparaisons entre les spectres, 3 gammes d'énergie à seuil fixe ont été déterminées (Tableau I.I).

	Etendue		P KeV/Canal	Principaux isotopes
	Origine	Extrémité		
Gamme courte	0	1000 KeV	5,02	$^{51}\text{Cr}$ , $^{64}\text{Cu}$ , $^{122}\text{Sb}$ , $^{124}\text{Sb}$
Gamme longue	0	2350 KeV	11,75	$^{59}\text{Fe}$ , $^{64}\text{Zn}$ , $^{24}\text{Na}$ , etc
Gamme très longue	0	3200 KeV	16,01	$^{24}\text{Na}$

TABLEAU I.I  
Gammes de mesure utilisées

A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau suivant (I.II) les paramètres spectrométriques caractérisant les photopics principaux de quelques radioéléments dans les gammes de mesures les plus appropriées pour leur détermination.

Isotope	Energie	Gamme utilisée	Position en canaux	Largeur du pic à mi-hauteur	Largeur de vallée à vallée
$^{51}\text{Cr}$	323 KeV	courte	65	8,6	20
$^{64}\text{Cu}$	511 KeV	courte	102	9,8	22
$^{124}\text{Sb}$	603 KeV	longue	55	4,6	12
$^{64}\text{Zn}$	1114 KeV	longue	98	6,6	17
$^{24}\text{Na}$	1368 KeV	longue	120	8	20
$^{24}\text{Na}$	2754 KeV	très longue	172	7,8	18

TABLEAU I.II  
Caractéristiques spectrométriques de quelques photopics

La "vallée" d'un pic est le canal de plus faible contenu situé sur le flanc d'un pic. Cette vallée existe toujours du côté gauche. Si elle n'existe pas sur le flanc droit, on choisit alors le point symétrique de la vallée gauche par rapport au canal sommet.

La largeur de vallée à vallée correspond à l'intervalle d'intégration conventionnel pour une mesure simple de l'activité du photopic par son aire. Nous verrons au chapitre III que le programme AFLEX, que nous avons mis au point, détermine une largeur optimale d'intégration différente de celle-ci.

#### I.4.2.4. Temps de comptage

Le temps de comptage a été limité à 30 minutes pour les raisons suivantes :

- les isotopes de période courte (comprise entre 5 et 15 heures) nécessitent une grande fréquence dans les mesures pendant les premières heures
- au-delà de ce temps les instabilités de l'électronique et de la température ambiante pendant le comptage peuvent altérer la forme des spectres et surtout la résolution des pics.

Dans le cas de sources d'activité moyenne, les mesures s'effectuent avec un temps de comptage déterminé à l'avance de sorte que, par exemple, l'erreur relative probable sur la surface d'un photopic s'élève à 2 % habituellement. Nous avons adopté pour la définition statistique de nos mesures, un niveau de confiance de 95 % (intervalle de confiance  $\pm 1,96 \sigma$ ).

#### I.4.2.5. Correction du temps mort

Nous avons vérifié que la correction automatique du temps mort était très satisfaisante jusqu'à une valeur limite de l'ordre de 30 % du temps mort.

#### I.4.2.6. Autoabsorption des sources. Coefficient de comptage.

Habituellement la méthode de comparaison impose que l'on compare des spectres provenant de sources de même nature. Mais il peut arriver, qu'à des fins de vérification, l'on doive comparer deux mesures du même radioélément se trouvant dans des sources de nature différente. Les effets d'absorption dus à la source elle-même ou de différence de géométrie lorsqu'on compare des sources en phase liquide et en phase solide peuvent alors fortement altérer les mesures. Quelques résultats figurent dans les tableaux I.III et I.IV et mettent en évidence l'importance de ce phénomène. Les nombres indiqués sont en coups.

Isotope	Activité initiale * phase liquide avant séparation	Activité séparée * phase solide après séparation	Activité résiduelle * filtrat	Coef. K
$^{124}\text{Sb}$ (603 KeV)	33 056	15 080 Fixateur : $\text{MnO}_2$ hydraté	201	0,438
$^{124}\text{Sb}$	33 298	13 613 Fixateur : $\text{SnO}_2$	110	0,475
$^{24}\text{Na}$ (2754 KeV)	17 365	20 657 Fixateur : $\text{Sb}_2\text{O}_5$ hydraté	50	1,186

\* 1 g d'échangeur minéral

TABLEAU I.III

Différence d'activité entre source liquide et source solide

Isotope	Activité initiale * phase aqueuse avant séparation	Activité séparée * phase organique après séparation	Activité résiduelle * phase aqueuse après extraction	Coef. K
$^{59}\text{Fe}$ (1100 KeV)	30 181 Etat : $\text{FeCl}_3$	33 063 solvant : éther éthylique	251	1,095
$^{124}\text{Sb}$	21 791 Etat : $\text{SbCl}_3$	23 997 solvant : acé- tate d'éthyle	276	1,101

\* 30 ml

TABLEAU I.IV

Différence d'activité entre sources liquides de nature différente

Nous avons appelé K, coefficient de comptage, le rapport qui existe entre la mesure de l'activité d'un isotope dans une source de nature donnée et celle d'une même quantité en solution aqueuse (source liquide standard).

Le phénomène d'auto-absorption dépendant de l'énergie, ce coefficient K peut être déterminé pour un photopic donné.

Nous avons mesuré le coefficient K pour certains types de sources fréquemment utilisées au laboratoire (solutions organiques ou fixateurs minéraux figurant dans les séparations chimiques que nous pratiquons). De cette façon, le rapport K peut figurer parmi les paramètres de comptage et, pour deux sources de nature différente, le rapport de leurs activités s'écrit :

$$R^{\star} = \frac{A_1 \cdot K_1}{A_2 \cdot K_2}$$

$A_1$  = Activité source 1

$A_2$  = Activité source 2

$K_1$  = Coefficient comptage 1

$K_2$  = Coefficient comptage 2

Nous avons vérifié que l'erreur relative probable observée sur ces coefficients a pour seule origine l'erreur probable des comptages eux-mêmes.

#### I.4.3. LIMITES DE DETECTION

##### I.4.3.1. Optimisation de la zone de détection

La définition du seuil de détection d'une activité tient compte uniquement de l'activité globale du bruit de fond dans la zone d'énergie utilisée pour le comptage, sans faire intervenir l'effet de la forme même des photopics.

Supposons un bruit de fond relativement élevé et constant sur lequel apparaît un photopic de faible amplitude (fig. I.8).

Si l'on étend exagérément la zone d'intégration, on fait participer à la mesure de l'activité des points éloignés du centre qui sont vite confondus dans les fluctuations statistiques du bruit de fond. Dans ce cas, la limite de détection s'accroît. Il existe donc une largeur optimale de la zone d'intégration que nous appellerons zone de détection pour laquelle, pour l'élément considéré, le plus faible niveau d'activité décelable est obtenu. Pour déterminer cette zone de détection, nous avons repris les travaux de PAULY, GUZZI et coll. (I.14) ainsi que FEDOROFF (I.18).

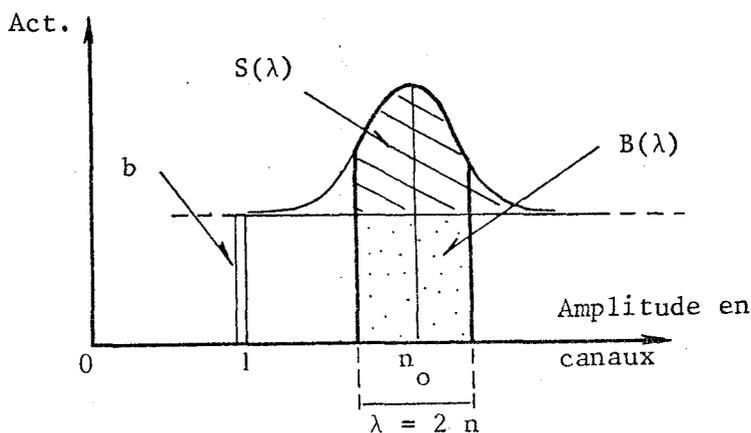


Figure I.8  
Définition de la surface  $S(\lambda)$

Nous avons représenté sur la figure I.9 l'évolution de la surface  $S(\lambda)$  d'un pic gaussien de paramètre  $s$  (4,5 canaux) et de la limite de détection  $N_D(\lambda)$  correspondant à un bruit de fond constant de 10 coups par canal, quand on fait varier la largeur d'intégration  $\lambda$ .

En exprimant  $\lambda$  en nombre de  $s$  de part et d'autre du sommet ( $\lambda = 2n$ ), la surface intégrée s'écrit :

$$S(\lambda) = S_\infty \cdot \phi_n \quad \text{avec} \quad \phi_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-n}^{+n} e^{-l^2} dl$$

Les courbes  $\alpha$  et  $\beta$  représentent les variations des surfaces intégrées  $S(\lambda)$ . La courbe  $\alpha$  est égale à la limite de détection pour  $n = 3s$  et la courbe  $\beta$  pour  $n = 1,4s$ . C'est cette courbe qui simule les conditions limites de détection puisqu'elle est juste tangente à la courbe  $N_D(\lambda)$ .

La largeur d'intégration optimale peut donc s'exprimer par :

$$\lambda_D = 2,8 s$$

On peut aussi relier cette valeur à la largeur à mi hauteur du pic  $v$  :

$$v^2 = 2 \cdot \text{Log } 2 \cdot s^2$$

$$v = 1,117 \cdot s$$

$$\lambda_D = 2,5 v$$

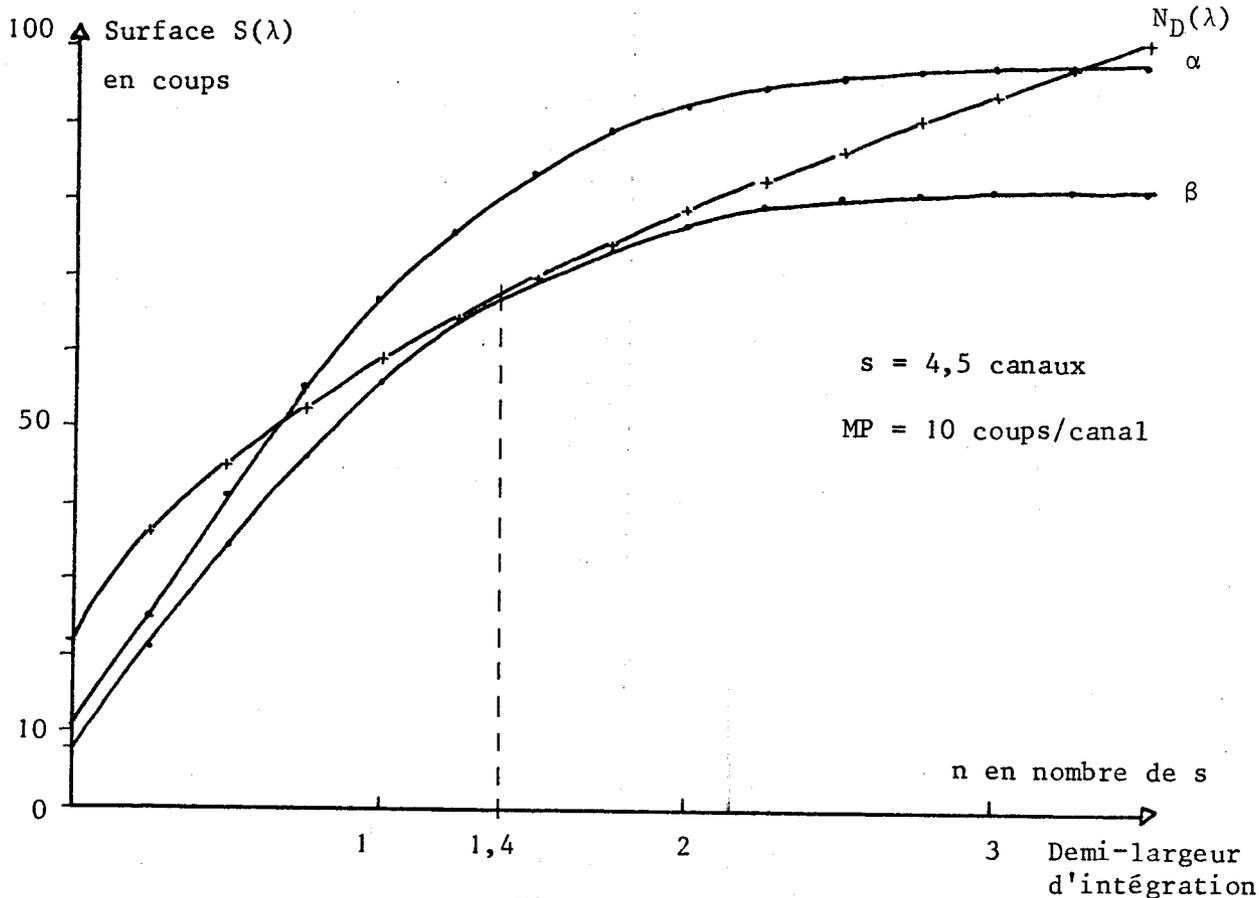


Figure I.9  
Surface  $S(\lambda)$  d'un pic gaussien

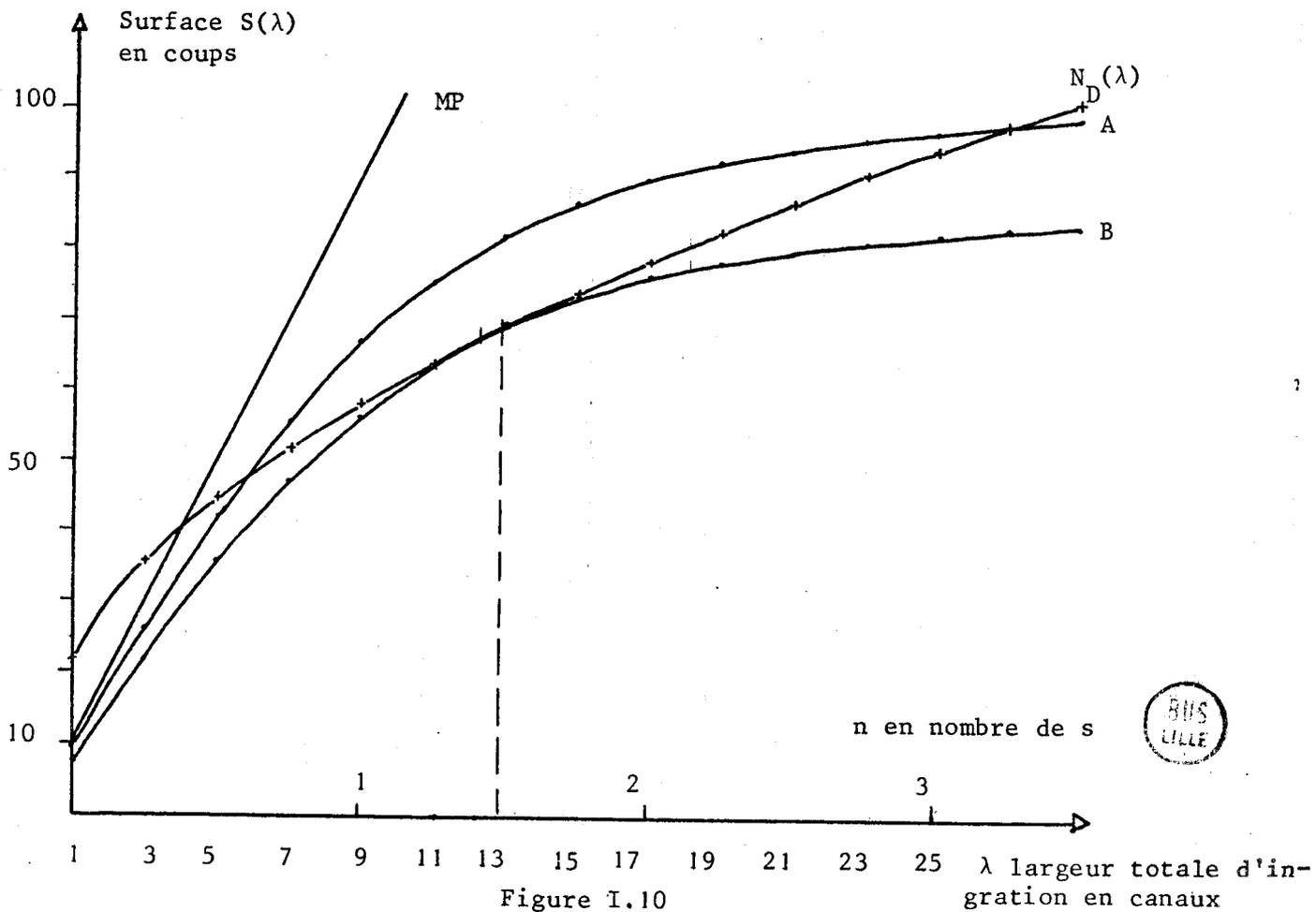


Figure I.10  
Surface  $S(\lambda)$  d'un pic de  $^{51}\text{Cr}$

La figure I.10 reprend ce principe d'intégration cumulée pour un pic réel de  $^{51}\text{Cr}$ , de même largeur à mi-hauteur que le pic précédent, et pour un mouvement propre moyen de 10 coups par canal en fonction de la largeur d'intégration,  $\lambda$ , exprimée en canaux et en unités de s.

Au départ, la précision statistique de ce pic était moyenne ( $10^4$  coups au sommet). L'amplitude de chaque canal a été diminuée de telle sorte que, sur la courbe A, l'activité mesurée soit égale à celle de la limite de détection pour une largeur  $\lambda$  de 27 canaux et que les conditions limites de détection soient représentées par la courbe B (l'intervalle de 27 canaux, ou 3 fois s, correspond sensiblement à la largeur d'intégration habituelle de vallée à vallée).

Sur cette courbe B, on voit que la largeur d'intégration optimale s'élève à 13 canaux seulement, ce qui correspond bien, approximativement, à 2,8 s et 2,5 v. Le rapport des intensités entre les photopics des courbes A et B s'élève à 0,83 et exprime le gain de sensibilité obtenu.

Ces résultats sont en accord avec ceux proposés par les auteurs précédents. Ces auteurs précisent que, si le bruit de fond est très important, cette largeur peut être encore diminuée. Par contre, si le bruit de fond est très faible, on conçoit que l'on puisse élargir la zone d'intégration sans risquer d'introduire des points non significatifs.

#### I.4.3.2. Limites de détection théoriques et réelles

Nous avons regroupé dans le tableau I.V les limites de détection théoriques de quelques éléments, pour l'appareillage dont nous disposons.

Nous avons supposé le flux d'irradiation de  $1,2 \cdot 10^{12}$  n : cm : s et le temps de comptage maximum de 30 minutes.

A partir du mouvement propre seul, nous avons estimé le taux de comptage limite dans la zone d'intégration située sous le photopic principal de chaque élément. Puis, par comparaison avec des étalons, nous avons calculé ces limites de détection en ng.

Pour les isotopes de faible période,  $^{64}\text{Cu}$  et  $^{24}\text{Na}$ , nous avons supposé que la mesure était effectuée 30 heures après sortie de pile. La faible section de capture du fer, alliée à sa longue période, sont responsables de sa sensibilité médiocre.

Nous avons fait aussi figurer dans le tableau (I.V), à titre de comparaison les sensibilités publiées récemment par MIZOHATA et coll. (I.15) pour les mêmes radioéléments. Ces résultats spectrométriques, obtenus à partir d'un détecteur au Germanium-Lithium, ne sont pas éloignés des nôtres. Ceci montre l'excellente sensibilité des sondes NaI comparée à ces nouveaux types de détecteurs.

En effet, il faut signaler qu'à part le cas du sodium, le temps de comptage utilisé par ces auteurs était de 40 K Sec (10 jours après sortie de pile) ce qui, à notre avis, n'est guère praticable pendant une analyse.

Cependant, selon les cas, les limites expérimentales peuvent être supérieures à ces chiffres. En effet, à l'état de traces, un radioélément sera compté en même temps que d'autres éléments parasites, d'abondance équivalente, et qui seront générateurs de bruit de fond vis-à-vis de son activité. La faible énergie du photopic du  $^{51}\text{Cr}$ , par exemple, entraîne que l'activité sous-jacente dans sa zone de détection, sera en majeure partie composée des émissions Compton produites par les énergies de rayonnement supérieures. Dans ces conditions, le bruit de fond à partir duquel on doit évaluer sa limite de détection sera plusieurs fois supérieur au mouvement propre de l'appareil seul (Fig. I.11).

Elément	$^{51}\text{Cr}$	$^{64}\text{Cu}$	$^{124}\text{Sb}$	$^{59}\text{Fe}$	$^{65}\text{Zn}$	$^{60}\text{Co}$	$^{24}\text{Na}$
Photopic en MeV	0,323	0,511	0,603	1,10	1,114	1,170	2,754
Sensibilité en ng	11	0,6	2,3	1100	12	1	0,2
Analyse par Ge-Li en ng	3		0,4	1100	20	0,4	1

TABLEAU I.V

Limites de détection de quelques radioisotopes comparées avec une analyse par Ge - Li.

A l'opposé, le  $^{24}\text{Na}$  possède une limite de détection expérimentale voisine de la limite théorique du fait de l'énergie très élevée de son photopic et de l'absence presque complète d'activité parasite dans cette zone.

Le mélange effectif des éléments présents dans un échantillon conditionne donc avant tout le seuil de détection pratique d'un élément.

A titre d'exemple, nous avons choisi le spectre d'un échantillon de 1 gramme de magnésium très pur compté pendant 30 minutes et nous avons évalué la limite de détection réelle de deux des composants visibles du mélange : le  $^{65}\text{Zn}$  et le  $^{51}\text{Cr}$  (figure I.11).

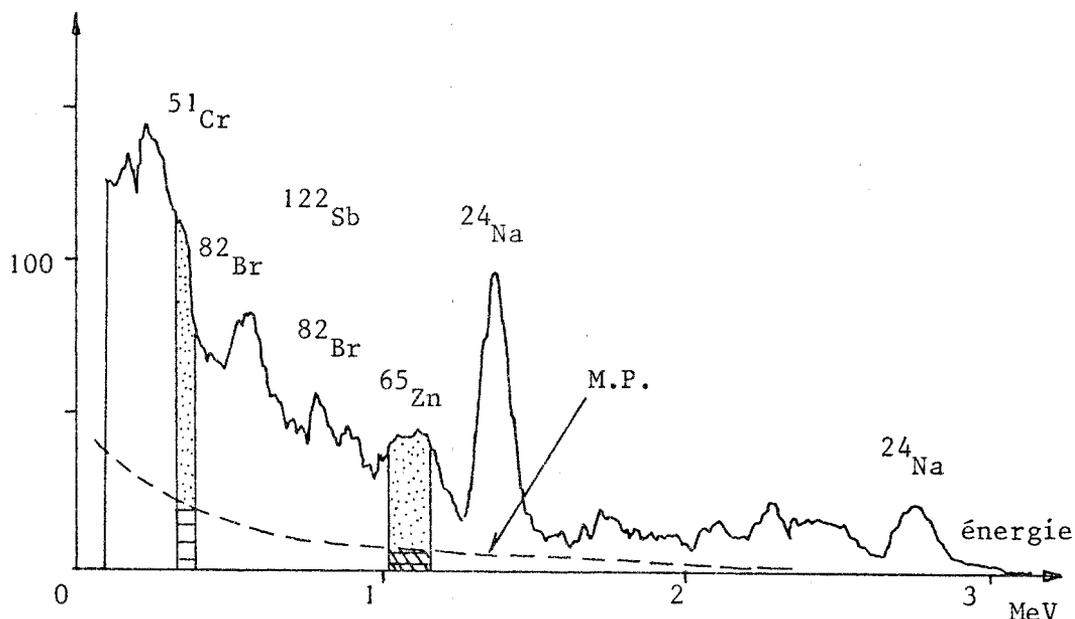


Figure I.11

Zones de détection dans le spectre d'un échantillon de magnésium du chrome et du zinc

Nous avons visualisé les zones de détection de deux éléments sur le spectre ainsi que sur le mouvement propre seul.

Les résultats du tableau I.VI montrent que, dans ces conditions expérimentales, les limites de détection de ces deux isotopes sont environ trois fois plus élevées que ne le laissaient prévoir les limites théoriques.

Mouvement propre $B_1$ et seuil de détection $ND_1$ en coups		Bruit de fond réel $B_2$ et seuil de détection $ND_2$ en coups Bruit de fond réel		Limite théorique en ng	Limite réelle en ng	
	$B_1$	$ND_1$	$B_2$	$ND_2$		
$^{65}\text{Zn}$	146	73	1120	193	12	30
$^{51}\text{Cr}$	254	94	1520	225	11	25

TABEAU I.VI

Comparaison des limites de détection théoriques et réelles

I.4.3.3. Cas des isotopes de courte période (inférieure à 15 heures)

Les limites de détection varient considérablement avec le temps pendant la décroissance des isotopes. Nous avons représenté sur la figure I.12 les valeurs théoriques de ce seuil dans le cas du  $^{69}\text{Cu}$  sur une période couvrant habituellement une analyse complète (1 semaine).

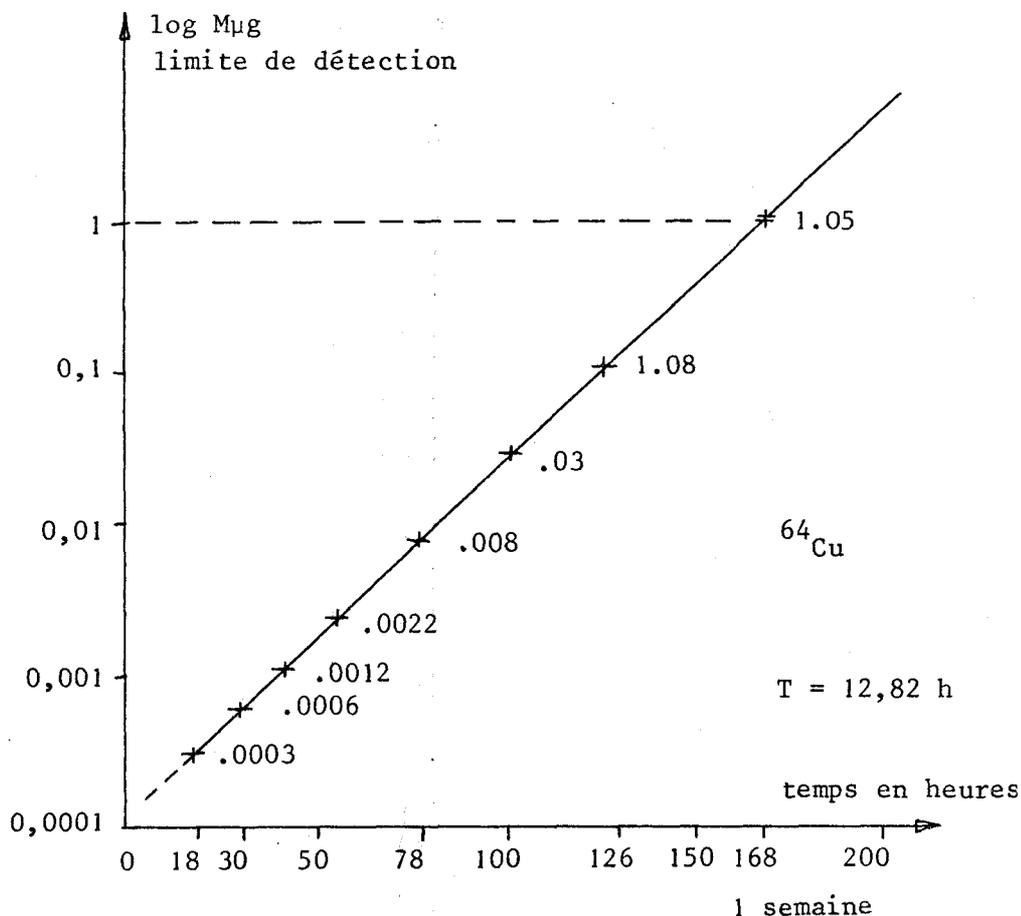


Figure I.12

Variation de la limite de détection du cuivre en fonction du temps.

L'existence simultanée, dans un mélange, de radioisotopes de périodes différentes, permet souvent d'opérer en deux temps :

- lors d'une première mesure effectuée peu de temps après réception des échantillons (le jour même), le spectre I contient avant tout les photopics des radioéléments de courte période. A ce moment, leur activité est encore intense et leur sensibilité excellente.

- Quelques jours plus tard, ces isotopes ont disparu ( $t > 10$  périodes). Seuls subsistent dans le spectre II les radioéléments de longue période.

La simplification du spectre qui en résulte permet d'analyser ces éléments dans de bonnes conditions. Le spectre II permet de connaître le bruit de fond figurant dans le spectre I et ainsi de l'analyser quantitativement.

I.5. - ORGANISATION DES DONNEES SPECTROMETRIQUES - TRAITEMENTS NUMERIQUES

I.5.1. ENREGISTREMENTS ET FICHIERS DE DONNEES

Nous appelons enregistrement, outre le spectre lui-même, les paramètres qui devront obligatoirement l'accompagner.

Ces paramètres sont regroupés dans un tableau de 32 mots, organisé de la façon suivante (Tableau I.VII).

N° du paramètre	Symbole utilisé dans la programmation	Type de variable	Nature du paramètre
1	N	entier	Nombre de canaux du spectre
2	I	entier	Numéro du premier canal
3	J	entier	Numéro du dernier canal
4	T	entier	Temps de comptage en 1/10ème de minute
5	N A	entier	
6	N B	entier	Abscisses en canaux de 3 pics principaux
6	N C	entier	
8		Tableau	
à	DATE (5)	entier	Date et heure de la mesure
12			
13		Tableau	Symbole et masse atomique, reconnus par
14	TN (2)	entier	le procédé de lecture permettant l'affectation directe de la période (N° 31)
à	COM (17)		
29			Zone commentaire libre
30	K	entier	Coefficient de comptage s'il existe
31	PER	entier	Période en minute
32	ST	entier	"Statut": permet d'interdire la lecture de l'enregistrement en cas d'erreur

TABLEAU I.VII

La zone "spectre" d'un enregistrement occupe normalement 200 mots réels qui sont groupés lors de la perforation du ruban, à raison de 10 par ligne.

Nous avons choisi, pour stocker les données spectrométriques en machine, d'utiliser des fichiers sur disque à organisation directe ou aléatoire qui présentent une grande facilité d'accès (l'appel de chaque donnée se fait par "mot" et ne nécessite pas l'emploi d'instruction FORMAT).

Dans un fichier de ce type l'organisation des enregistrements est la suivante (Tableau I.VIII).

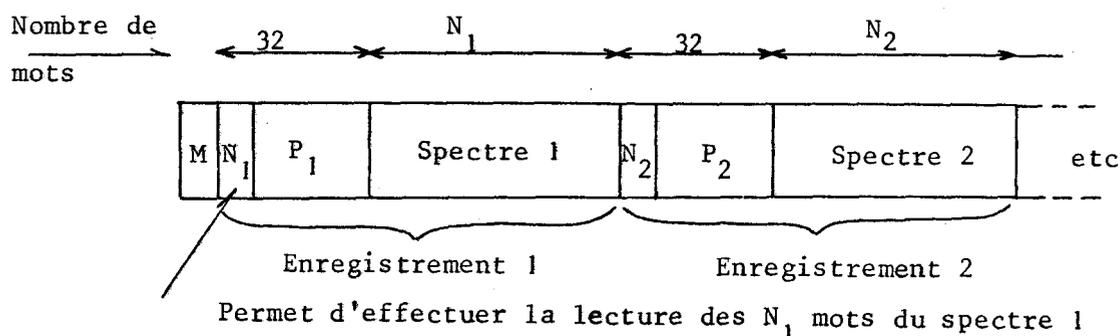


TABLEAU I.VIII

Structure d'un fichier de données spectrométriques

### I.5.2. PROGRAMMES D'INTRODUCTION DES DONNEES

Le programme très important des données spectrométriques a nécessité la conception de programmes spécialisés, de structure précompilée, donc de faible encombrement et dont le rôle est de gérer les fichiers de données de l'utilisateur. Ces programmes utilisent au maximum les possibilités conversationnelles du Temps partagé.

- Les programmes GOP1 et GOP2 permettent d'introduire les données par enregistrement et d'effectuer des corrections si nécessaire. La séparation de cette tâche entre les deux programmes a été dictée par la nécessité de pouvoir sauvegarder le contenu d'un fichier en cours de création en cas d'incident lors de la liaison avec le calculateur.

- Le programme GOP3 permet de relire et de modifier des fichiers déjà existants

### I.5.3. SYSTEME DE CALCUL

De nombreux auteurs ont proposé divers programmes numériques appliqués à la spectrométrie. Dans la plupart des cas, différentes étapes de traitement ont été réunies en de volumineux programmes nécessitant un accès facile au calculateur et une minutieuse préparation de chaque exécution.

Ce travail informatique est peu adapté au caractère essentiellement rapide de ce type d'analyse qui demande de fréquents résultats. Pour ces raisons, on a pu constater, ces dernières années, une tendance à l'emploi de mini ordinateurs de laboratoire qui ont le gros avantage d'être toujours disponibles. Ces systèmes offrent le plus souvent des moyens de traitement simplifiés et des possibilités de stockage réduites, limitant par exemple l'utilisation de bibliothèques de spectres et de programmes. On peut noter depuis quelque temps de nombreuses publications concernant des programmes uniquement destinés à ces appareils (I.16).

Pour notre part, nous avons décidé d'effectuer l'ensemble des traitements spectrométriques sur le calculateur IRIS 80 du Centre de Calcul de l'Université de Lille 1, mais en utilisant le sous-système "Temps partagé" de cette machine à partir d'une console située au laboratoire. Ce mode d'utilisation conversationnel du calculateur possède en effet une grande souplesse d'emploi et une bonne disponibilité. Parallèlement, il permet d'avoir ainsi accès à un calculateur de grande puissance. Le langage utilisé est le Fortran IV, version IRIS 80 (TS).

Les traitements numériques mis au point ont été conçus comme des sous-programmes rassemblés en bibliothèque et appelés par un programme principal qui reste à la charge de l'utilisateur. Cet agencement permet de choisir entre plusieurs procédés de calcul ou d'adapter au problème du moment l'ampleur du travail à effectuer.

L'utilisation d'une bibliothèque de sous-programmes était initialement interdite en Temps partagé. Nous avons surmonté cette difficulté grâce à certains travaux particuliers qui sont décrits en annexe et nous avons créé de nombreuses commandes secondaires donnant accès, à partir du Temps partagé, à l'ensemble des possibilités du calculateur.

Nous avons eu constamment le souci de mettre au point des traitements dont la commande se fait de la manière la plus simple et la plus concise possible afin de supprimer toute source d'erreur due à la complexité

de la mise en oeuvre. Pour cela, l'ensemble de nos commandes font l'objet de nombreux contrôles internes qui ont pour but de rendre le détail du travail informatique le plus "transparent" possible à l'utilisateur.

Dans cet ordre d'idées certains auteurs vont même jusqu'à proposer un nouveau langage, entièrement "analytique" et où chaque étape du traitement est exécutée au moyen d'un symbole sans ambiguïté (I.17).

#### I.5.4. PROGRAMMES SIMPLES DE TRAITEMENT

Nous avons regroupé à dessein certains sous-programmes courants dont le détail est situé en annexe, les traitements numériques concernant les problèmes les plus importants en spectrométrie font l'objet des chapitres suivants.

- DECROISS permet de calculer l'amplitude des canaux d'un spectre à une date donnée, connaissant le radioélément. Il utilise la fonction DATE qui fournit le temps écoulé en minutes entre les dates figurant dans les paramètres du spectre de départ et, soit une date indiquée par l'utilisateur, soit celle d'un spectre choisi comme référence.

- PERIODE détermine à partir de plusieurs spectres d'un radioélément sa période apparente et fournit une estimation de l'erreur commise. Ce programme est prévu pour les cas simples où l'on souhaite vérifier la pureté d'un radioisotope par la mesure de sa période de décroissance.

- TEMPS corrige l'erreur commise sur le contenu de chaque canal lorsque le temps de comptage n'est pas négligeable devant le période de l'isotope. Dans notre cas, seuls les spectres enregistrés pendant 30 minutes nécessitent cette correction.

- JUMO Certains éléments fournissent par irradiation plusieurs radioisotopes de caractéristiques atomiques différentes. C'est le cas des couples  $^{65}\text{Zn}$  et  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  ou encore  $^{124}\text{Sb}$  et  $^{122}\text{Sb}$ . Ce programme calcule, pour une date donnée, le spectre du mélange à partir des spectres étalons établis au préalable. Dans notre cas, les mélanges binaires ont seuls été considérés.

- TRMONOGRAF trace une courbe sur l'imprimante rapide au centre de calcul. L'amplitude de chaque point est représentée par un caractère ce qui restitue bien l'aspect discret des spectres.

- MULTIGRAF permet de tracer plusieurs courbes superposées identifiables par le caractère d'impression.

- TSMONOGRAP est l'adaptation de TRMONOGRAP en Temps partagé. La faible cadence d'impression de la console et le format réduit de la courbe limitent l'emploi de ce programme au tracé d'une zone d'un spectre.

- GRAF est un sous-programme utilisé en traitement par lots. Il permet le tracé de spectres sur le traceur de courbes BENSON du Centre de Calcul.

Bibliographie du chapitre I

- I.1. C.E. CROUTHAMEL, *Applied Gamma Ray Spectrometry*, Pergamon Press, 1960.
- I.2. F. ADAMS et I. DAMS, *Applied Gamma Ray Spectrometry*, Pergamon Press, 1970.
- I.3. R. PANNETIER-CHEVILLON, *Table des isotopes, Vademecum du technicien nucléaire*, Ed. CID Paris, 1970.
- I.4. W. SCHUZE, *Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel*, Ed. ENKE Stuttgart, 1962.
- I.5. R.L. HEATH, IDO-16880-2, *Scintillation spectrometry Aec research and development Report* (1964).
- I.6. J.Y. DAUPHIN, DEA, 1971, *Analyse de la réponse des sondes à scintillateur NaI utilisées en spectrométrie Gamma*.
- I.7. E. WAIBEL et B. GROSSWENDT, *Nuclear Instruments and Methods*, 91 (1971), 231-236.
- I.8. B. CHRISTMANN, *Nuclear Instruments and Methods*, 96 (1971), 67-75.
- I.9. M. PARR et H.F. LUCAS, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Juin 1964, 349-357.
- I.10. A. LIUZZI, B.S. PASTERNAK, *Nuclear instruments and Methods*, 57 (1967), 229-236.
- I.11. JUNOD, *Rapport C.E.A.*, R 3955.
- I.12. C.E. TURNER, *Nuclear instruments and Methods*, 87, (1970), 45-57.
- I.13. K. HABERER, *Kerutechnik*, Dtsch, 7-2 (1965), 49-59.
- I.14. J. PAULY, G. GUZZI, F. GIRARDI et A. BORELLA, *Nuclear Instruments and Methods*, 42 (1966), 15-25.
- I.15. A. MIZOHATA, T. MAMURO, T. TSUJIMOTO, *Journal of Radiochemical chemistry*, vol. 42 (1978), p. 143-152.
- I.16. D.G. OLSON, MS COLE, *Analytical chemistry*, vol. 47, n° 1 (Janv. 1975), 75.
- I.17. M.H. FRIEDMAN, J.T. TANNER, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. 43, n° 2, (1978), 575.
- I.18. M. FEDOROFF, *Nuclear Instruments and Methods*, 91, (1971), p. 173.

## CHAPITRE II

TRAITEMENTS DE LISSAGE DES SPECTRES :

SOUS-PROGRAMME LISS

## II.1. - BUT DES PROGRAMMES DE LISSAGE DES COURBES

Le lissage d'une courbe expérimentale a pour but de diminuer la dispersion des points de mesure sans altérer l'allure générale de cette courbe. Nous appellerons efficacité d'un lissage la diminution de cette dispersion, observée après l'opération.

Un lissage s'applique généralement à une courbe expérimentale dont on ne connaît pas d'expression analytique satisfaisante. Dans le cas contraire, on peut utiliser des méthodes d'ajustement de fonctions sur l'ensemble des données (II.1, II.2).

Dans le cas des spectres, l'effet d'un lissage ne doit pas modifier :

- les abscisses des points particuliers tels que : points d'inflexion, sommets, vallées, qui représentent un intérêt spectrométrique pour l'analyse du spectre.
- les surfaces, qu'il s'agisse de l'activité totale représentée par la surface du spectre entier ou d'une zone de celui-ci.
- l'amplitude "moyenne" des zones du spectre représentant des maxima ou des minima. Sans le respect de cette condition, le lissage aura un effet de nivellement pouvant conduire à l'effacement pur et simple de pics de faible amplitude et donc à la possibilité d'erreur dans l'analyse qualitative.

## II.2. - PROCEDES ETUDIES

De nombreux procédés de lissage ont été proposés (II.3 à II.9). Nous rappellerons les traitements de courbes expérimentales par des fonctions de convolution diverses et les lissages polynomiaux puis nous décrirons le procédé que nous avons élaboré.

### II.2.1. CONVOLUTION D'UNE COURBE EXPERIMENTALE

L'opération de convolution pratiquée sur une courbe consiste à effectuer une moyenne mobile intéressant un groupe de points consécutifs. On utilise une fonction de pondération (ou de convolution) qui fait intervenir

plus ou moins l'ordonnée de chaque point du groupe, dans le calcul de la valeur "moyenne" qui remplace l'ordonnée du point central.

Le plus souvent, les fonctions de convolution sont symétriques et impliquent, dans le calcul, un nombre impair de points de mesure (fig. II.1).

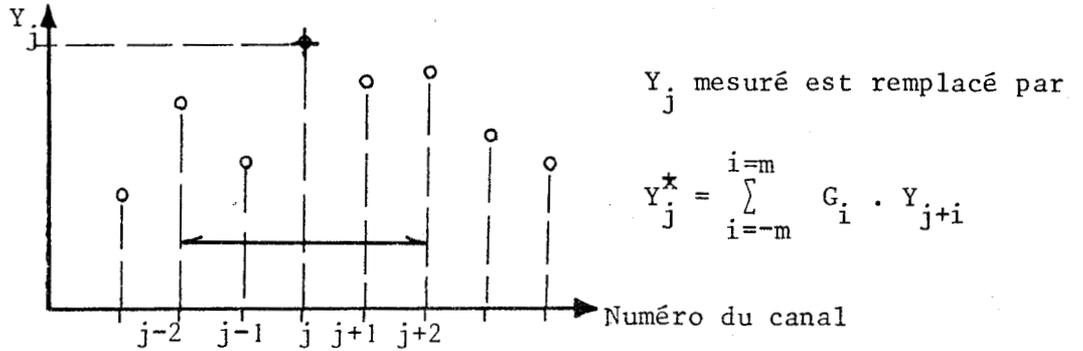


Figure II.1  
Points impliqués dans une convolution numérique

Nous avons utilisé un tel procédé qui était proposé pour le traitement de spectres par PICARD (II.5). Ce procédé utilisait des coefficients de convolution déterminés par une fonction de Gauss normalisée (fig. II.2) (surface = 1) et de paramètre  $s$  égal à 0,635 canal (largeur à mi-hauteur égale environ à 1,5 canal). En effet, on montre que ce type de fonction conserve la forme gaussienne d'un photopic ainsi que sa surface et la position du sommet.

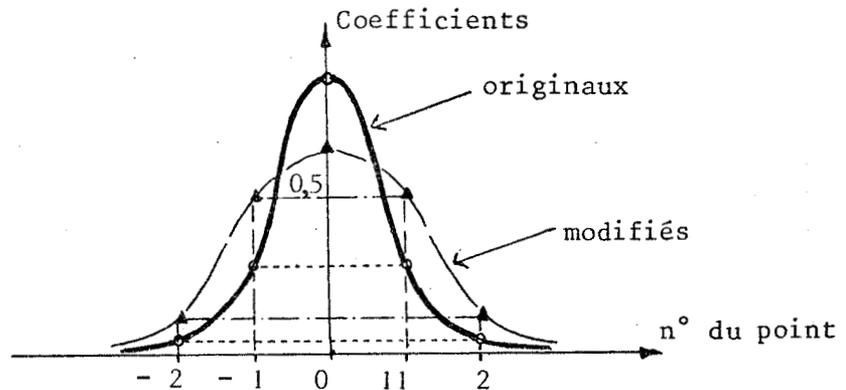


Figure II.2  
Coefficients des deux convolutions étudiées

Le tableau II.1 contient les valeurs des coefficients du lissage pour les cinq points utilisés.

N° du point	- 2	- 1	0	+ 1	+ 2
PICARD Coefficient de pondération	0,00434	0,18256	0,6262	0,18256	0,00434
PICARD modifié	0,055	0,2442	0,4026	0,2442	0,055

TABLEAU II. I

Valeurs de coefficients de convolution utilisés

C'est la largeur à mi-hauteur de la fonction gaussienne de convolution qui détermine l'efficacité du lissage. Plus  $s$  est grand plus l'ordonnée des points extérieurs intervient dans le calcul de l'ordonnée lissée, provoquant un effet de lissage plus intense. Le choix de 1,5 division d'abscisse, dans le lissage PICARD est arbitraire et l'efficacité de ce lissage nous a semblé insuffisante.

#### II.2.2. AMELIORATION DE L'EFFICACITE D'UNE CONVOLUTION

Il est possible, pour obtenir un certain niveau de dispersion sur un ensemble de données, de procéder de trois façons différentes :

1°) Recommencer plusieurs fois un lissage. Ceci conduit à la perte de nombreux points de mesure au début et en fin d'enregistrement. Ces points extrêmes ne peuvent, en effet, être traités par la convolution. Dans le cas présent, 4 points sont ainsi perdus à chaque lissage.

2°) Utiliser une convolution portant sur un plus grand nombre de points (II.2.3.).

De façon générale, l'efficacité d'un lissage croît avec l'étendue de l'intervalle de convolution. Il est tentant d'utiliser des convolutions présentant un grand intervalle. Cependant, il faut remarquer que ceci aura pour effet d'accroître, outre la perte de points de mesure en début et fin d'enregistrement, l'effet de distorsion du lissage. Les détails, qui sont principalement affectés par un lissage, sont de petites inflexions dans le spectre caractérisées par leur taille (ou étendue) en unité d'abscisse. Pour

un intervalle de convolution donné, toutes les inflexions inférieures en taille à une étendue maximum donnée, subiront fortement les effets de lissage. Cette étendue maximum augmente avec l'intervalle de convolution.

La définition numérique du spectre traité étant fixée, il existe un intervalle de convolution critique au-delà duquel le lissage risque d'effacer des détails d'intérêt spectrométrique (II.7, II.8) comme le montre la figure II.3.

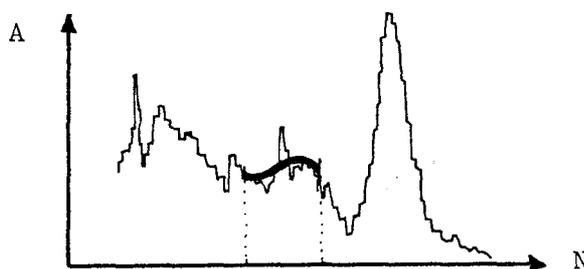


Figure II.3

#### Intervalle de convolution critique

De façon pratique, il faut choisir une étendue du même ordre de grandeur que la largeur à mi-hauteur du pic le plus étroit pouvant être enregistré. Dans notre cas, cet intervalle est d'environ 6 ou 7 points et, pour cette raison, nous n'avons pas utilisé de lissages concernant une étendue de convolution plus élevée.

3°) Pratiquer un lissage "puissant". Malheureusement, ceci conduit souvent à une modification exagérée de l'allure de la courbe : nivellement intense, disparition de petits pics, élargissement des pics importants.

#### II.2.3. MODIFICATION DE LA CONVOLUTION DE PICARD

Dans notre cas, l'usage efficace de la convolution de PICARD imposait en moyenne 4 lissages successifs (voir II.4). Nous avons cherché à améliorer cette convolution pour obtenir la même dispersion en 1 seule opération et limiter ainsi à 4 le nombre de points perdus. Nous ne pouvions pas augmenter sensiblement l'intervalle de convolution qui était déjà de 5 points. Nous avons fait varier la largeur à mi-hauteur de la fonction de convolution. Il fallait trouver un compromis entre la puissance du lissage et la distorsion

introduite. Nous avons retenu, après essais, une nouvelle fonction de convolution avec un  $s$  égal à 1 canal et dont les coefficients sont indiqués dans le tableau précédent (Tableau II.I).

Les résultats concernant ces deux types de convolution seront discutés dans le paragraphe essais (II.4).

#### II.2.4. LISSAGES POLYNOMIAUX

Le lissage polynomial procède, sur une faible étendue ( $(2n + 1)$  points de la courbe) à l'ajustement d'un polynôme d'ordre  $m$  ( $< n$ ) par la méthode des moindres carrés et au remplacement du point central par l'ordonnée du polynôme à cet abscisse.

SAVITSKI et GOLAY (II.3) ont montré que cette opération d'ajustement se ramenait à une opération de convolution utilisant des coefficients particuliers. Pour des lissages, par des polynômes de degré 2 à 5, et présentant différentes étendues de convolution (3 à 35 points), ces auteurs ont calculé tous les coefficients des convolutions correspondantes.

Cependant, ce procédé ne fonctionne correctement que dans le cas où la fonction proposée pour l'ajustement possède une forme générale coïncidant suffisamment bien avec les données : dans le cas contraire, on observe des distorsions des spectres qu'il est difficile de prévoir et de chiffrer.

Nous avons, à ce propos, constaté sur quelques essais pratiqués, que certains polynômes (ordre 3 par exemple) s'ils conduisaient à un résultat très satisfaisant de façon globale, fournissent de place en place quelques points très fortement erronés. A notre avis, ceci est dû aux différentes configurations que peut prendre un tel polynôme et aux nombreux changements de pente qu'il peut présenter dans l'intervalle d'ajustement comme le schématise la figure II.4.

C'est un inconvénient majeur lorsqu'on procède à la résolution de spectres complexes par moindres carrés. En effet, quelques points, notablement aberrants, conduisent très vite à des résultats médiocres. Les essais pratiqués nous ont donc conduits à la conclusion que ce type de lissage exige l'emploi d'un polynôme de degré suffisamment élevé (supérieur à 3) et par conséquent s'applique difficilement aux spectres  $\gamma$  que nous enregistrons habituellement (200 canaux) vu le grand nombre de points impliqués dans la convolution.

Cet inconvénient disparaît lorsque l'on utilise des spectromètres à très grand nombre de canaux (1000 à 4000 qui sont des chiffres courants). Dans ce cas, ce procédé de lissage doit être très satisfaisant.

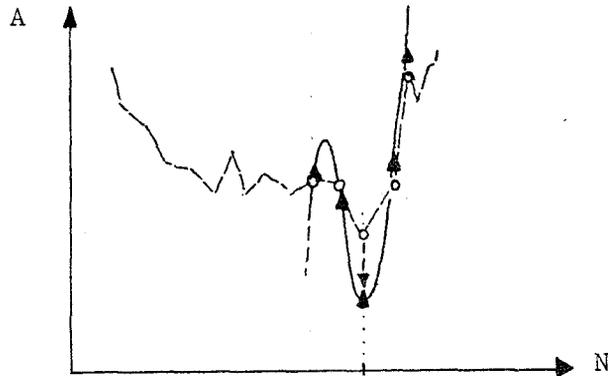


Figure II. 4

Ajustement défectueux dû à la forme du polynôme d'ordre 3

#### II.2.5. DESCRIPTION DU PROCÉDE DE LISSAGE MIS AU POINT

Les qualités que nous demandions aux procédés de lissage ainsi que les restrictions que nous venons de détailler nous ont conduits à envisager un nouveau type de lissage. Ce procédé peut se décomposer de la façon suivante :

- On effectue un ajustement linéaire sur un groupe de 4 points adjacents dans le spectre (Fig. II.5 a).
- On remplace ensuite l'un des 4 points par le point figurant sur la droite pour la même abscisse.
- Chaque point pouvant ainsi figurer dans 4 groupes consécutifs différents, obtenus en décalant chaque fois d'un point le quadruplet, on recommence 4 fois la même opération (fig. II.5 b) ce qui fournit, pour la même abscisse, 4 ordonnées, dont on retient la valeur moyenne comme ordonnée lissée finale.

Dans ce procédé, l'influence du voisinage des points, encadrant le point lissé, est pondérée par le fait que les 2 points les plus éloignés interviennent dans un seul ajustement, le point central participant aux quatre opérations.

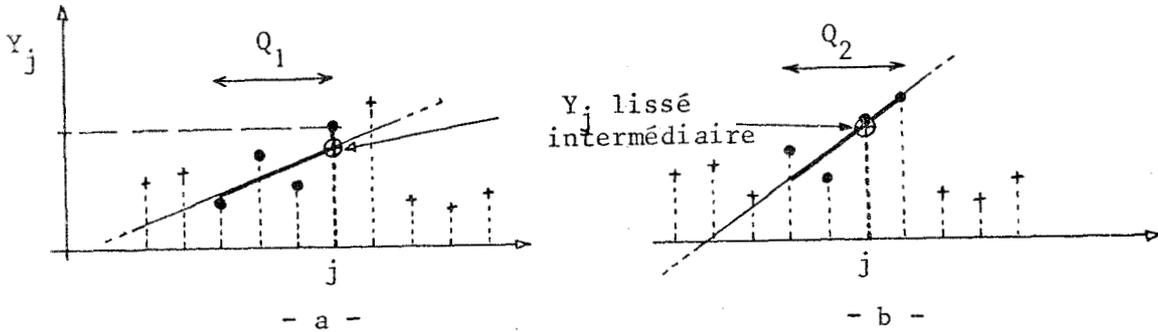


Figure II.5

Les deux premiers quadruplets lors du lissage du point  $Y_j$

De même, on retrouve l'idée de moyenne rencontrée dans la méthode de convolution et le principe de l'ajustement figurant dans les lissages polynomiaux. Nous avons constaté expérimentalement l'efficacité satisfaisante de ce lissage (II.4).

De plus, nous montrerons plus loin les très bonnes performances de conservation de la forme des spectres et de leurs points particuliers. Ces qualités sont dues au faible intervalle utilisé par le traitement (7 points) que nous avons fixé comme limite maximum.

### II.3. - FONCTIONNEMENT DU SOUS PROGRAMME LISS

Les paramètres d'entrée du sous programme, transmis à partir d'un programme principal utilisateur sont :

S : le spectre à traiter, tableau de dimension N

N : le nombre de points du spectre, nombre entier

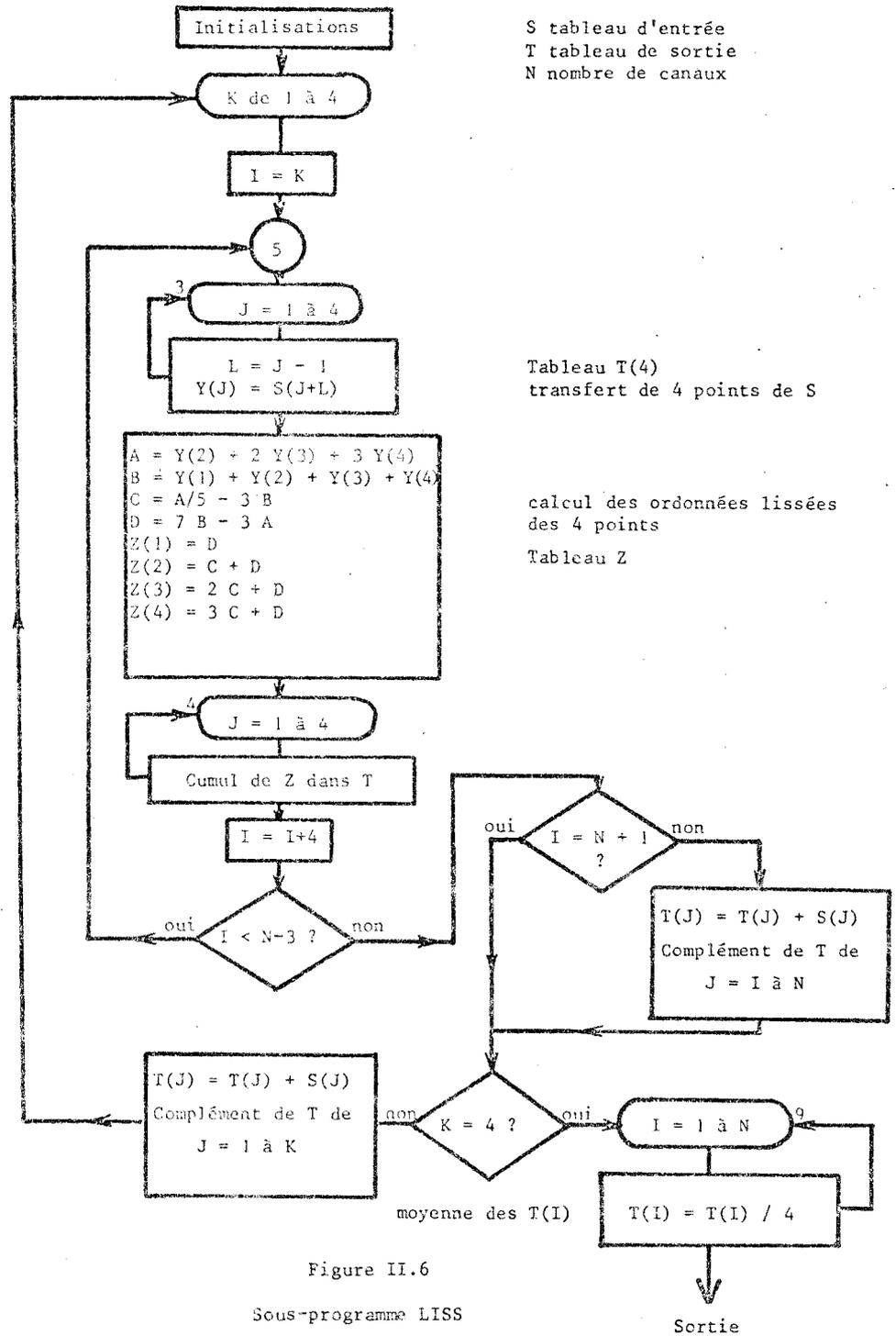
En sortie, LISS fournit les paramètres suivants :

T : spectre lissé, tableau de dimension N

$A_1$  : surface du spectre S (cumul du contenu de canaux)

$A_2$  : surface du spectre T

L'organigramme du fonctionnement fait l'objet de la figure II.6.



Le déroulement du sous-programme LISS s'effectue de la façon suivante (fig.II.7) :

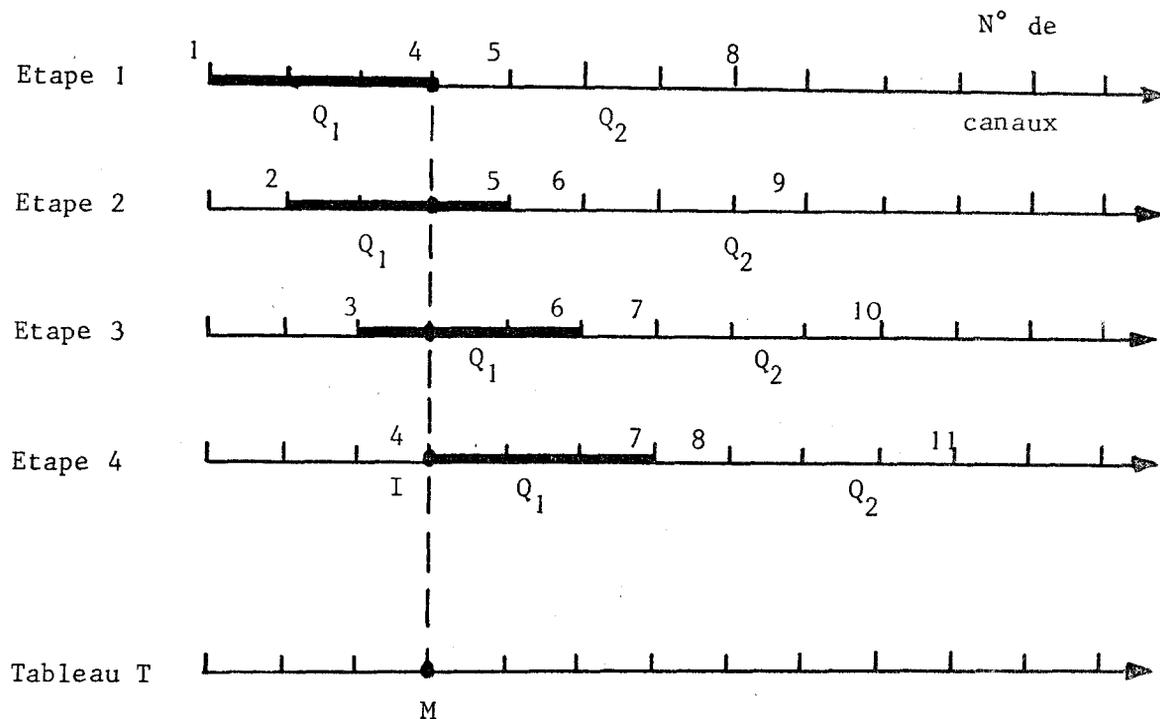


Figure II.7

Moyenne des 4 ordonnées calculées pour l'abscisse I  
 Fonctionnement du sous-programme LISS

L'opération de base consiste à effectuer un ajustement linéaire sur 4 points voisins (de I à I + 3). Ces valeurs sont stockées dans le tableau de manoeuvre Y(4). Les résultats qui sont les ordonnées calculées pour chacun des 4 points (tableau Z(4) ), sont recopiés dans le tableau de sortie T(N) aux mêmes abscisses I à I+3. On recommence cette opération sur les 4 points suivants I+4 à I+7) ainsi de suite jusqu'à N (dans le cas où le dernier quadruplet n'est pas complet on recopie dans T les valeurs originales).

Cette itération est répétée 4 fois sur le spectre tout entier en décalant à chaque étape l'origine d'un canal. A chaque fois, les résultats du tableau Z sont cumulés dans T. Lorsque les 4 passages sont terminés, on fait la moyenne pour chaque élément en divisant par 4 chaque T(I).

#### II.4. - ESSAIS ET COMPARAISON DES TROIS PROCÉDES

Nous avons convenu d'appeler les 3 procédés de lissage testés au cours de cette étude :

- L<sub>1</sub> le lissage par convolution proposé par PICARD
- L<sub>2</sub> le lissage déduit du précédent par modification des coefficients de convolution
- L<sub>3</sub> le procédé que nous proposons et qui est mis en oeuvre dans le sous-programme.

Les essais pratiqués avaient pour but de comparer entre eux ces 3 procédés en ce qui concerne d'une part l'efficacité du lissage mais aussi le respect de la forme du spectre.

##### II.4.1. AMELIORATION DE LA DISPERSION : COMPARAISON DES EFFICACITES

C'est la caractéristique essentielle d'un bon lissage. Nous avons tenté de chiffrer cette efficacité, pour les trois procédés, en étudiant l'effet des lissages lorsque la dispersion des données varie, ainsi que l'influence du nombre de lissages pratiqués.

###### II.4.1.1. Données particulières utilisées

Pour juger de l'efficacité d'un lissage, nous avons choisi d'étudier la diminution de l'écart-type d'une série de nombres dispersés de manière connue, autour d'une valeur moyenne.

Bien qu'il eut été possible de constituer des données expérimentales de ce genre, par exemple en répétant un grand nombre de fois le comptage d'une activité stable dans une bande d'énergie constante, nous avons estimé plus pratique d'employer des jeux de données synthétiques obtenus par ordinateur, en utilisant un programme générateur de nombres aléatoires de valeur moyenne et d'écart-type fixés par l'utilisateur.

Sept séries de 1000 données ont été calculées, les écarts-types fournis à la machine simulaient la loi statistique du comptage naturel soit

$\sigma = \sqrt{N}$ . Ces valeurs moyennes s'étendaient de  $N = 100$  à  $N = 3.10^3$ , de façon à obtenir des dispersions (\*) (erreur relative  $e = \sigma/N \cdot 1,96$ ) variables de 0,2 à 20 % environ. Nous rassemblons dans le tableau II.II le détail de ces données.

N° de série	1	2	3	4	5	6	7
Moyenne N	100	1000	5000	$10^4$	$5 \cdot 10^4$	$10^5$	$5 \cdot 10^5$
$\sigma$ réel	10.1	32.1	73.5	104.7	216.	325.	693.
Dispersion e % réel	19,8	6,3	2,9	2	0,85	0,64	0,27

TABLEAU II.II

Caractéristiques des sept séries de données aléatoires

(\*) (erreur relative à 95 % de niveau de confiance ( $2 \sigma$ )  $e = \frac{\sigma}{N} \cdot 1,96$ ).

Nous avons le plus souvent exprimé le résultat d'un lissage par son efficacité  $d_i$  soit le rapport :

$$d_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_o} \quad \text{avec}$$

$\sigma_i$  = écart type mesuré après le lissage i

$\sigma_o$  = écart type original

#### II.4.1.2. Effet de la dispersion

Nous avons tout d'abord comparé les efficacités des 3 lissages sur les 7 séries de données que nous venons de présenter. Dans tous ces cas, une seule opération de lissage a été effectuée.

- La figure II.8 visualise la diminution de l'écart-type de chaque série pour chacun des trois procédés.

- La figure II.9 présente les mêmes résultats mais de façon relative, en portant en ordonnée le rapport d.

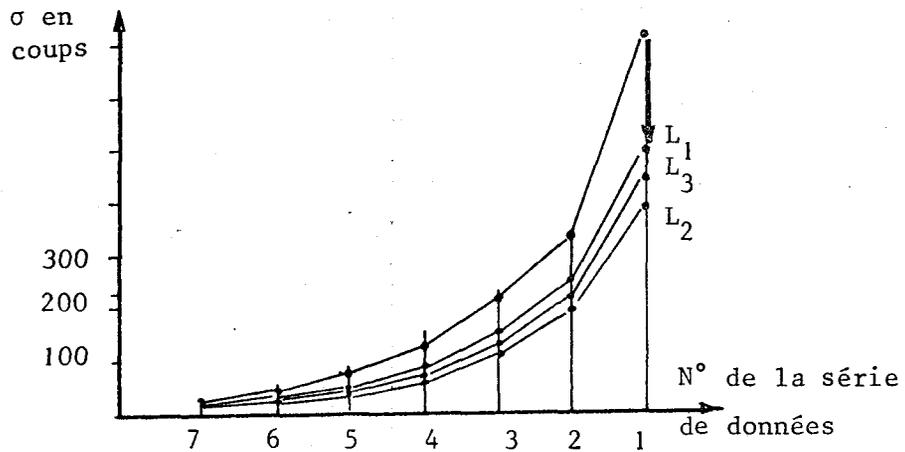


Figure II.8

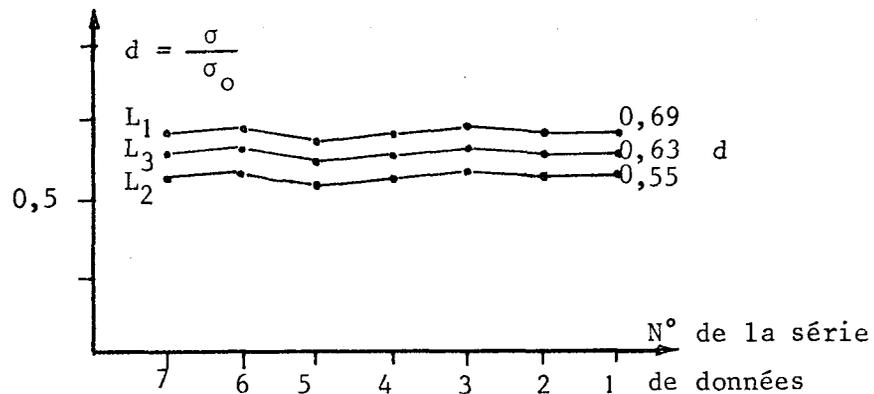


Figure II.9

Efficacité des trois lissages suivant la dispersion des données

Ces deux figures ne sont pas des courbes au sens habituel du terme. Elles se bornent à juxtaposer les résultats des 7 séries de données classées par ordre croissant des valeurs moyennes. Nous avons rappelé horizontalement la valeur de la dispersion pour chaque série.

L'examen de ces résultats met en évidence :

- Que la valeur de la dispersion est sans effet important sur l'efficacité. Les résultats de la figure II.9 montrent, en effet, une variation très légère autour d'une valeur moyenne.

- Qu'il existe une différence d'efficacité entre les 3 lissages que nous pouvons approximativement chiffrer ; en effet, la valeur moyenne  $\bar{d}$  indiquée pour chaque lissage sur la figure II.9 signifie que la dispersion des données est améliorée d'un facteur moyen  $\bar{d}$ . Cette amélioration permet de classer les 3 lissages dans l'ordre suivant (Tableau II.III).

Lissage	$\bar{d}$
L <sub>1</sub>	0,69
L <sub>3</sub>	0,63
L <sub>2</sub>	0,55

TABLEAU II.III  
Efficacité des trois lissages

II.4.1.3. Effet du nombre de lissages

Pour les 3 procédés, nous avons porté les valeurs de  $d_i$  en fonction du nombre de lissages (fig. II.10). La dispersion n'ayant pas d'influence, comme nous venons de le voir, cet essai a porté sur une seule série de données (e = 2 %).

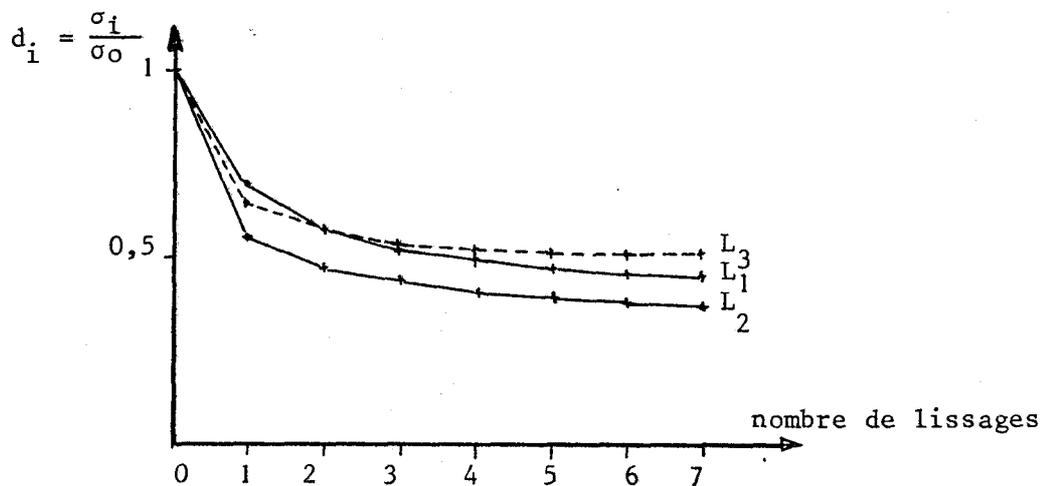


Figure II.10

Efficacité des lissages suivant le nombre de lissages effectués

L'amélioration de la dispersion est très sensible, surtout pour la première étape. On peut constater en effet qu'au-delà de 2 à 3 étapes, l'amélioration obtenue devient très faible, sauf pour le lissage L<sub>2</sub>, beaucoup plus efficace que les 2 autres.

Le contrôle visuel du résultat d'un lissage ayant une grande importance, on pourra se rendre compte de l'effet produit sur les données, pour 1 et 7 lissages, en examinant les figures II.11, II.12 et II.13. Signalons que ces tracés ne comportent que 100 points. A cette occasion, on peut déjà constater l'effet important de déformation produit par le procédé  $L_2$ .

#### II.4.1.4. Forme résiduelle des données

Les 3 figures précédentes montrent bien que la série de données présente toujours des ondulations, bien sûr plus atténuées que les aspérités de la courbe de départ, mais qui confirment bien la sélectivité attendue des 3 procédés de lissage. En effet, rappelons que leur intervalle de convolution est faible (5 et 7 points) et qu'ils devaient rester inopérants sur des ondulations étendues.

Ce résultat s'exprime aussi sur les courbes de la figure II.10. En effet, on peut constater que la dispersion tend vers une valeur minimum non nulle avec le nombre de lissages.

Le lissage  $L_3$ , à partir de la 2ème étape, présente l'amélioration de la dispersion la plus faible. Nous attribuons ce fait à une tendance au nivellement moins importante que pour les 2 autres procédés.

Ceci est mis en évidence par le tracé des données (parties cerclées figures II.11 à II.13).

L'essai suivant le montrera de façon plus évidente.

#### II.4.1.5. Limitation concernant nos essais d'efficacité

Nous venons de montrer l'existence d'une "forme résiduelle", propre à chaque série de données, et sur laquelle le lissage reste inopérant. D'une série à l'autre cette forme, d'origine aléatoire, change, et, de toute façon, intervient dans le calcul de la dispersion. Par exemple, sur la figure II.9, on peut observer que de faibles variations de  $d$  se retrouvent de manière identique sur les 3 courbes. Ceci signifie que les 3 procédés de lissage n'en sont pas la cause mais que celle-ci doit bien être attribuée aux séries de données elles-mêmes.

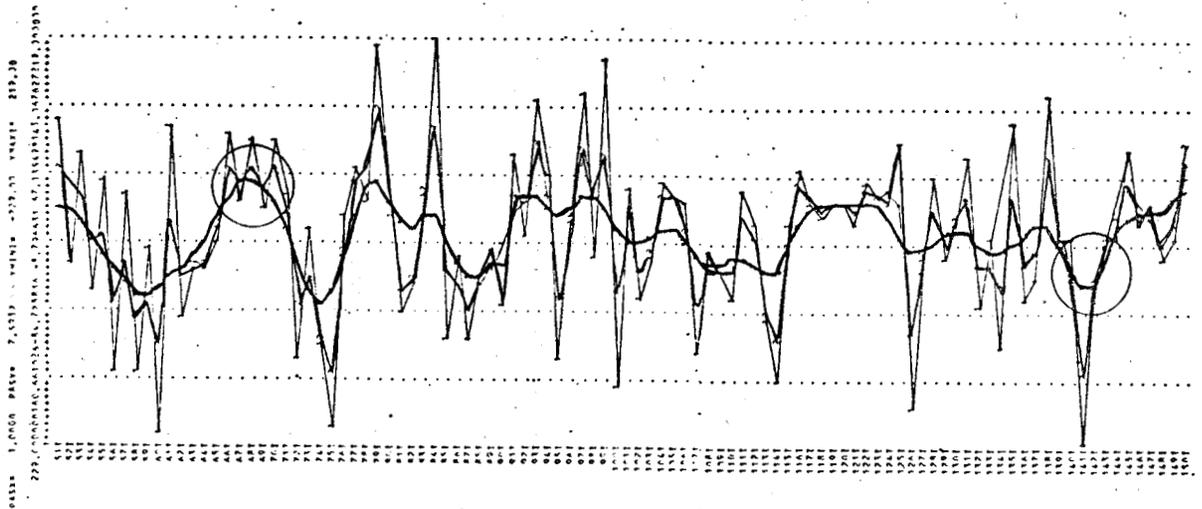


Figure II.11. Lissage  $L_1$

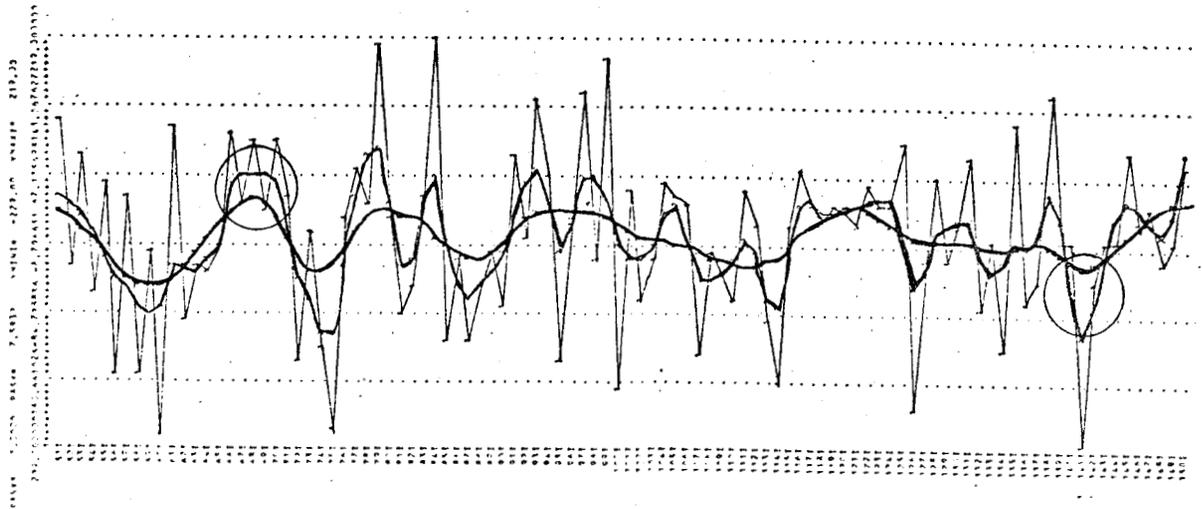


Figure II.12. Lissage  $L_2$

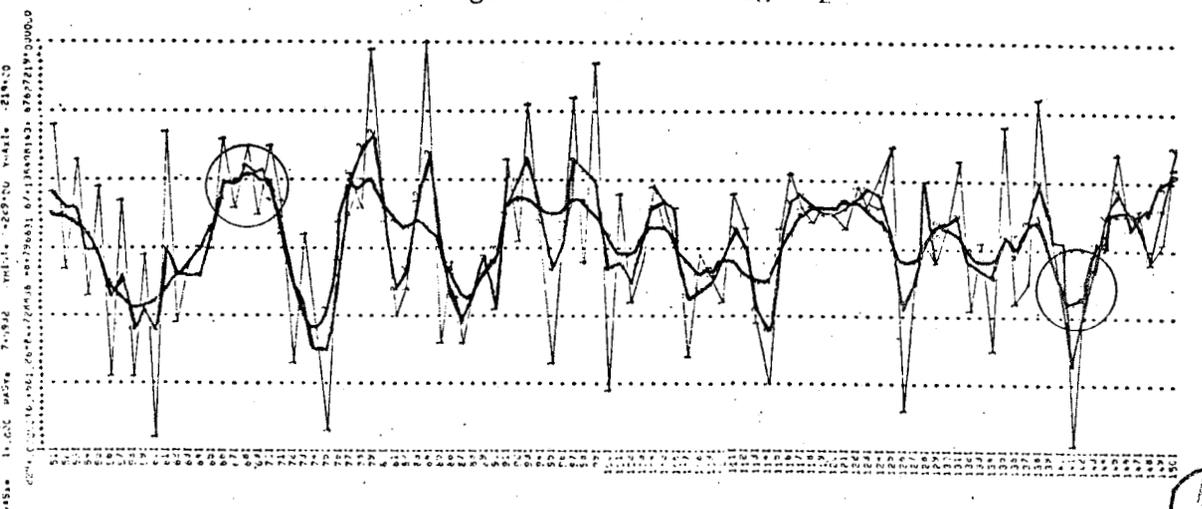


Figure II.13. Lissage  $L_3$



Effet des différents procédés de lissage sur une série de données de 2 % de dispersion relative au bout de 1 et 7 lissages

Pour vérifier ceci nous avons comparé au lissage, par le procédé  $L_3$ , d'une série de données de dispersion 1,47 %, le lissage d'une série modifiée de la façon suivante (fig.II.14).

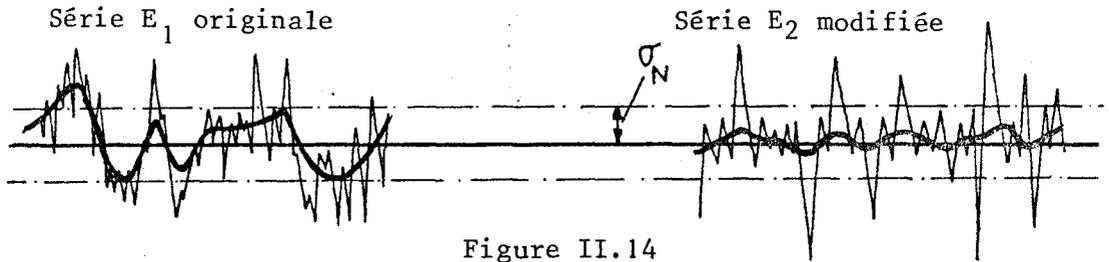


Figure II.14

Modification des ondulations résiduelles

Les nombres constituant la série originale ont été intervertis de façon à ce que leur valeur soit alternativement supérieure puis inférieure à la valeur moyenne. De cette façon, la valeur moyenne et la dispersion étaient inchangées et l'ampleur des ondulations résiduelles réduites au minimum. On constate sur la figure II.15 l'effet très important d'une telle modification sur la mesure de l'efficacité et bien qu'il s'agisse là d'un essai extrême, il faut admettre que l'évaluation de l'efficacité d'un lissage par des moyens tels que les nôtres traduira toujours une certaine insuffisance. En effet, la dispersion telle que nous la calculons, est une mesure globale concernant l'ensemble des 1000 points d'une série de données. L'élaboration d'un critère plus précis de mesure de l'efficacité reste un problème difficile qui, de toutes manières, sort du cadre de la présente étude.

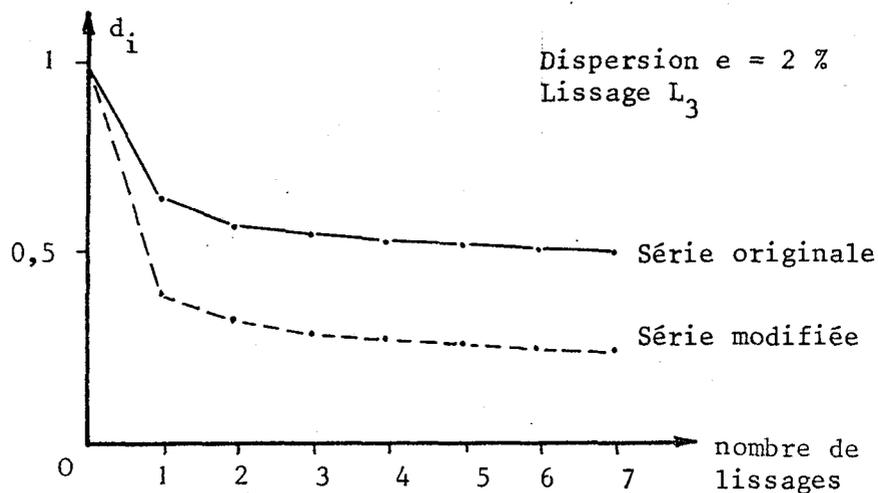


Figure II.15

Différence d'efficacité du lissage  $L_3$  suivant les données  $E_1$  et  $E_2$

#### II.4.2. INFLUENCE DES LISSAGES SUR LA FORME DES SPECTRES

L'étude de cette influence a été effectuée à l'aide de divers spectres gamma, en observant les déformations produites sur les photopics principaux à savoir :

- le déplacement des points particuliers des pics
- l'effet du nivellement
- la variation des surfaces mesurées sous ces pics.

##### II.4.2.1. Stabilité du sommet et des points d'inflexion des pics

Nous avons vu que les risques de déformation provoqués par un lissage sont plus élevés dans le cas d'un pic "aigu", c'est-à-dire bien résolu, que dans le cas d'un pic plus étalé. Pour cette raison, nous avons choisi trois spectres dont les caractéristiques sont les suivantes :

1°) Deux spectres de  $^{51}\text{Cr}$

- pic photoélectrique principal 322 KeV, soit l'un des pics de plus basse énergie, parmi les radioisotopes que nous avons manipulés.
- résolution spectrométrique de 48 KeV environ

Le spectre N° 1 a été enregistré avec une sensibilité de 10.8 KeV/canal. Ce pic photoélectrique est situé au canal 30. C'est un exemple de mauvaise définition : 4 canaux seulement décrivent le pic.

Les procédés de calcul possèdent des données numériques peu nombreuses et très différentes pour effectuer le traitement et peuvent donc conduire à une forte déformation du spectre.

Le spectre N° 2 a été enregistré avec une sensibilité de 5 KeV/canal. La position du pic est au canal 65 et la largeur à mi-hauteur du pic est passée à 8 canaux. A résolution égale, la définition est améliorée et doit fournir de meilleurs résultats que l'exemple précédent.

2°) Un spectre de  $^{65}\text{Zn}$  (n° 3)

- un pic photoélectrique principal 1114 KeV
- résolution spectrométrique 100 KeV environ (largeur à mi-hauteur)

- sensibilité de l'enregistrement 11,2 KeV/canal ce qui situe le pic aux alentours du canal 100 de l'enregistreur et fixe la résolution à 10 canaux à mi-hauteur.

Cet exemple représente un modèle de pic bien défini, en nombre de canaux, ce qui est toujours favorable à l'exécution de procédés numériques.

Pour les 3 spectres, nous avons exécuté le programme AFLEX (chapitre III), permettant de calculer l'abscisse du sommet XF du pic photoélectrique. Ce traitement fournit également les abscisses de 2 points d'inflexion  $XI_1$  et  $XI_2$  des flancs du pic.

Les courbes, rassemblées sur la figure II.16 montrent l'évolution de ces 3 points particuliers quand on effectue 7 lissages répétés, par les trois procédés étudiés. On peut constater :

- que les procédés de lissage conduisent tous à un élargissement du pic, mis en évidence par l'écart croissant entre les 2 points d'inflexion. Cette déformation semble la moins intense avec le procédé  $L_3$ .

-- que cet élargissement symétrique du pic se traduit par une excellente stabilité de l'abscisse calculée du sommet XF, qui se trouve approximativement à mi-distance des points d'inflexion.

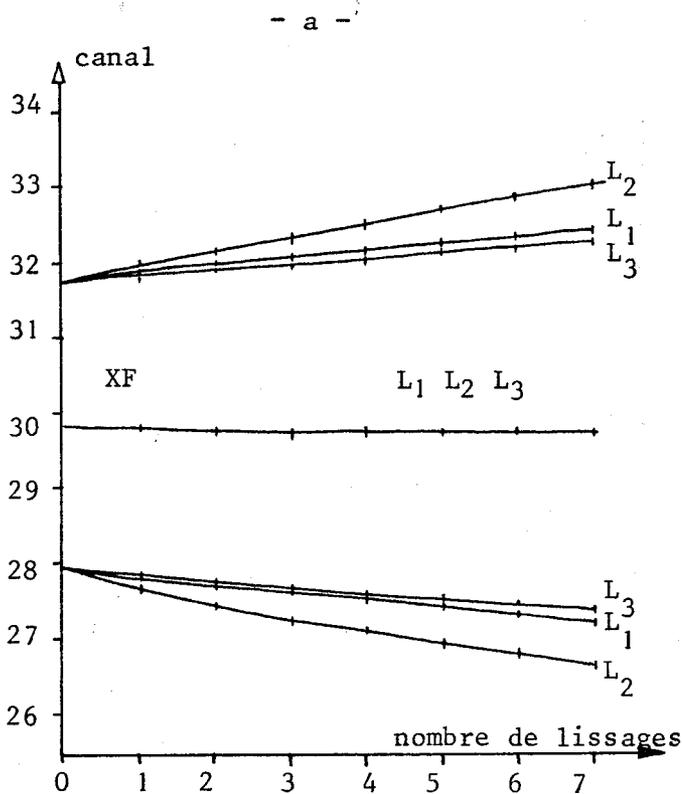
- que ce phénomène, comme on devait s'y attendre, apparaît plus important sur le spectre de Cr de mauvaise définition (N° 1).

Le cas du spectre N° 3 requiert une explication supplémentaire et fait apparaître l'intérêt du procédé de lissage. En effet, la variation brusque que l'on peut observer sur la position du point  $XI_2$  provient du fait que, sans lissage préalable, le programme AFLEX a conduit à une valeur erronée du premier point  $X_2$ . Pour vérifier ceci, nous avons tracé, sur la figure II.16 d,

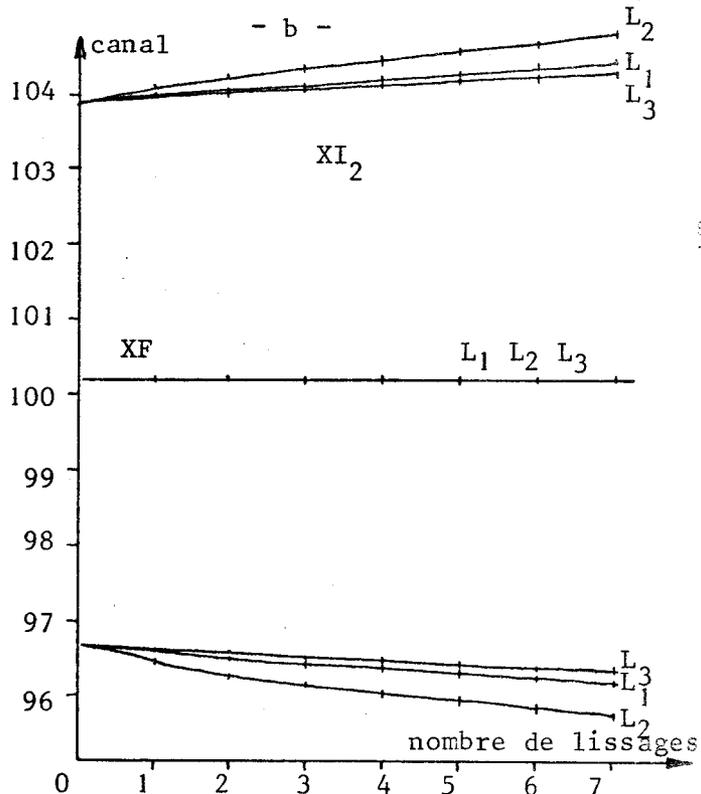
l'évolution de  $\Delta = \frac{XI_2 - XI_1}{2}$  avec le nombre de lissages.

La tendance générale des trois courbes montre clairement le caractère aberrant du premier point et l'estimation de sa valeur la plus probable. Ce type d'erreur imprévisible, attribuable seulement à l'existence d'inflexions parasites très faibles sur le flanc du pic est à redouter souvent lors de l'emploi d'un procédé tel qu'AFLEX utilisé sans lissage préalable.

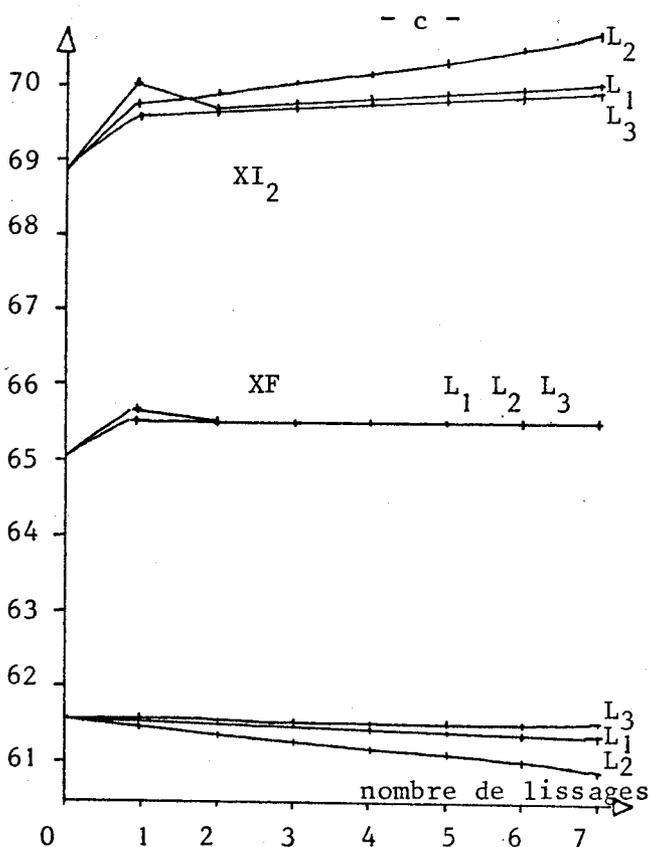
On voit par contre que, dès le premier lissage, le lissage permet une détermination très sûre du point calculé.



Spectre n° 1 :  $^{51}\text{Cr}$



Spectre n° 2 :  $^{65}\text{Cr}$



Spectre n° 3 :  $^{65}\text{Zn}$

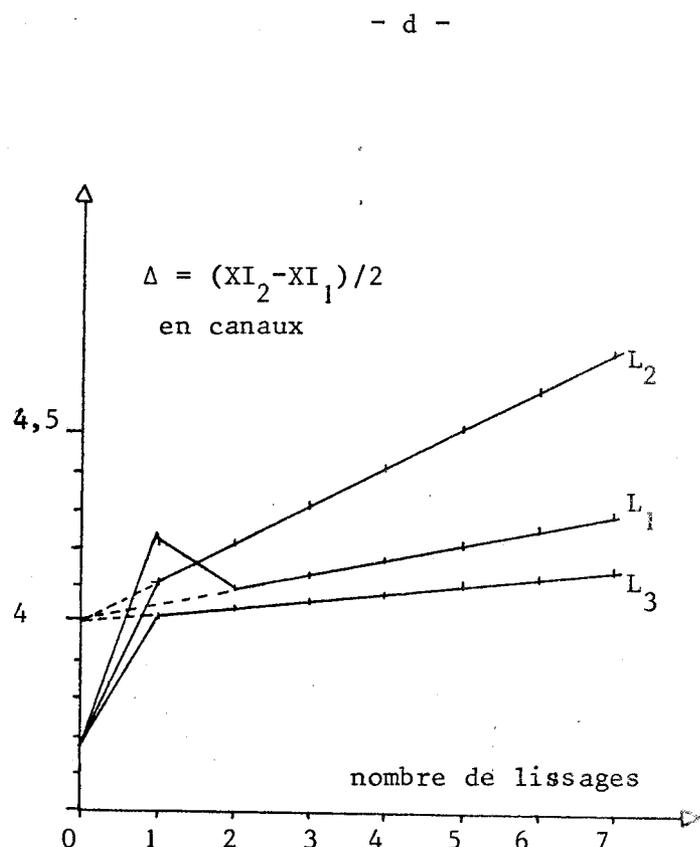


Figure II.16

Variation de la position des points d'inflexion et du sommet des photopics



#### II.4.2.2. Effet de nivellement

Tout lissage d'un spectre se traduit, à l'oeil du moins, par un nivellement plus ou moins prononcé de la forme des pics.

A notre avis cette déformation :

- est sans effet sur la position du sommet d'un pic puisque les convolutions effectuées au voisinage d'un point sont symétriques

- peut entraîner la disparition de petits pics mal résolus. Nous avons, pour notre part, exposé au début du paragraphe les précautions prises à cet égard et concernant l'intervalle de convolution. Pour cette raison, nous n'avons pas effectué d'essais dans ce sens.

- peut être surtout à l'origine de variations significatives dans la mesure des surfaces de pics, donc dans la détermination des intensités.

Les essais que nous avons pratiqués, sur les trois procédés, ont consisté à mettre en évidence la déformation d'un pic après lissage, en traçant la différence d'ordonnées entre le spectre original S et le spectre lissé T soit :

$$DF(i) = S(i) - T(i) \quad i \text{ numéro du canal}$$

l'abscisse i couvrant une zone contenant seulement le pic photoélectrique considéré.

Les spectres N° 1 et 3 ont été utilisés et les résultats apparaissent sur les figures II.17 et II.18.

Les résultats sont tous à l'avantage du procédé L<sub>3</sub>. En effet, on peut noter :

- que l'effet de nivellement est à peine perceptible dans le cas du zinc, alors que les procédés L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub> mettent en évidence un comblement des vallées et un abaissement du sommet. Le lissage L<sub>3</sub> présente moins cet effet de modification dans le même sens de plusieurs points consécutifs du spectre.

- que l'ordre de grandeur des différences d'ordonnées entre points originaux et lissés est beaucoup plus faible pour L<sub>3</sub> que pour les deux autres procédés.

Dans le tableau II.IV on trouvera les écarts maximaux positifs et négatifs ainsi que la diminution de hauteur du pic exprimée en %.

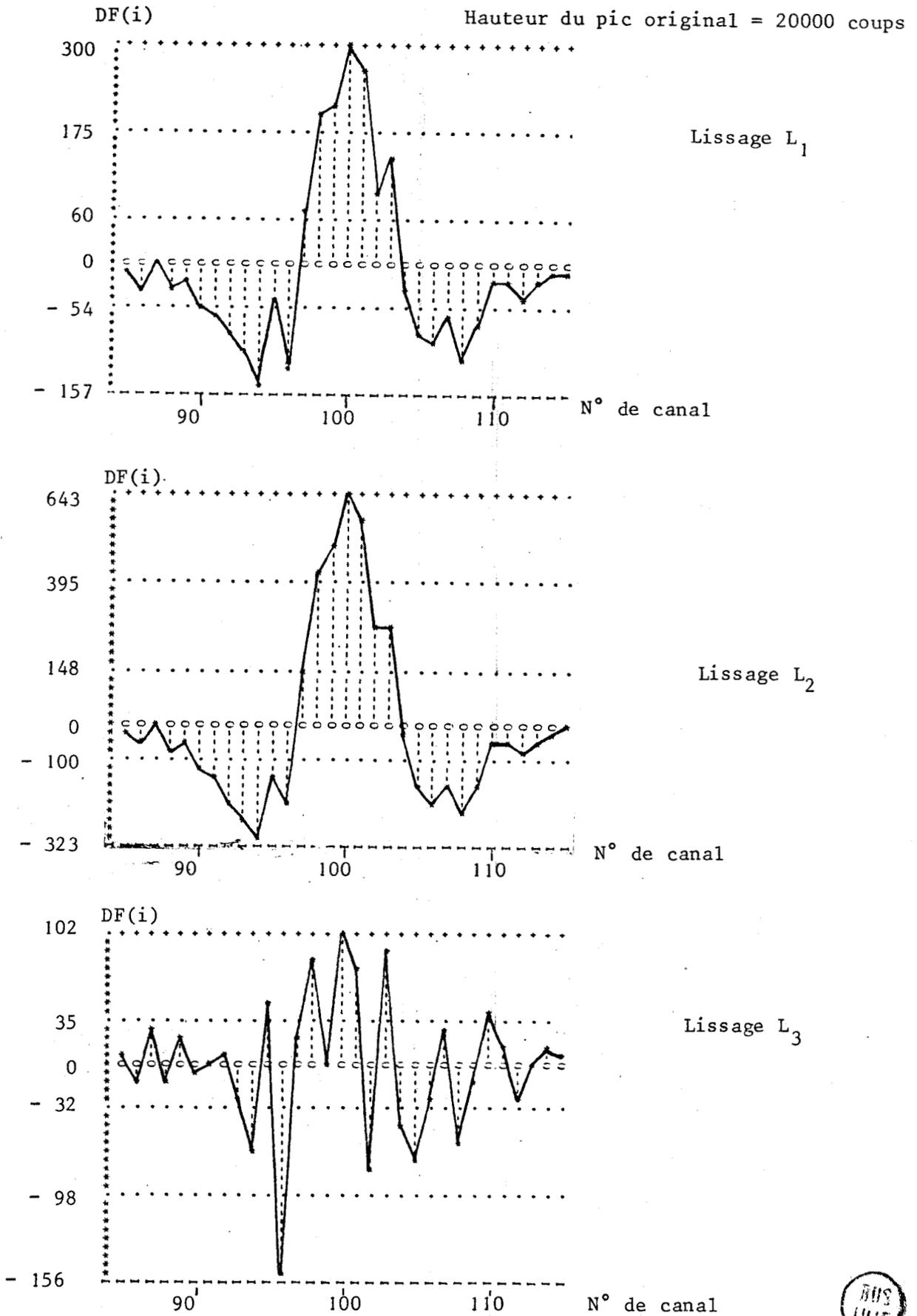


Figure III.17

Nivellement du pic 1114 KeV du  $^{65}\text{Zn}$ , Spectre n° 3, après un lissage suivant le procédé employé



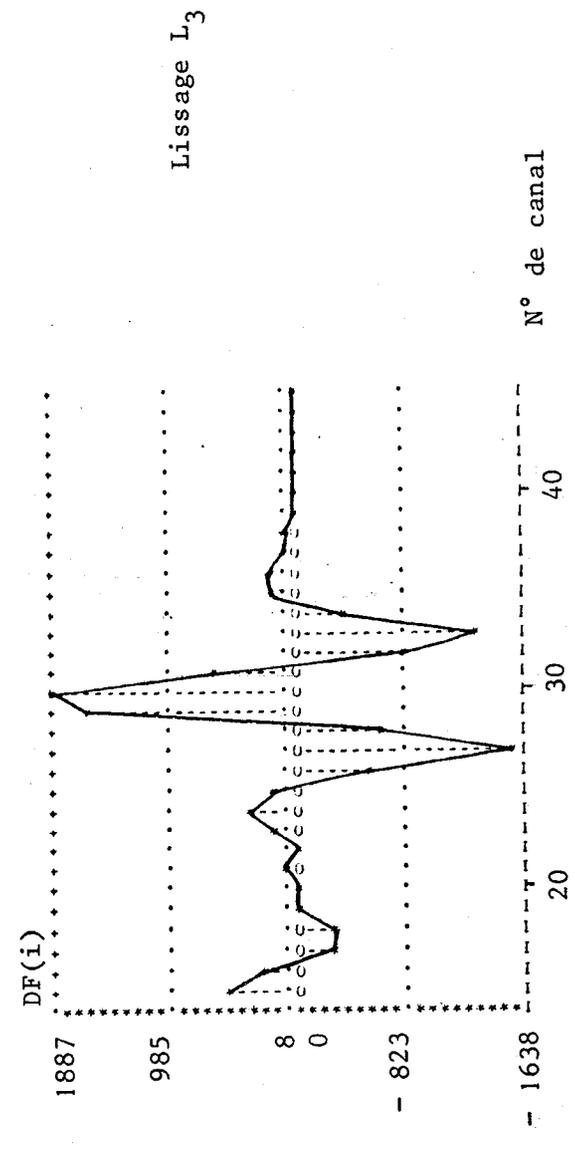
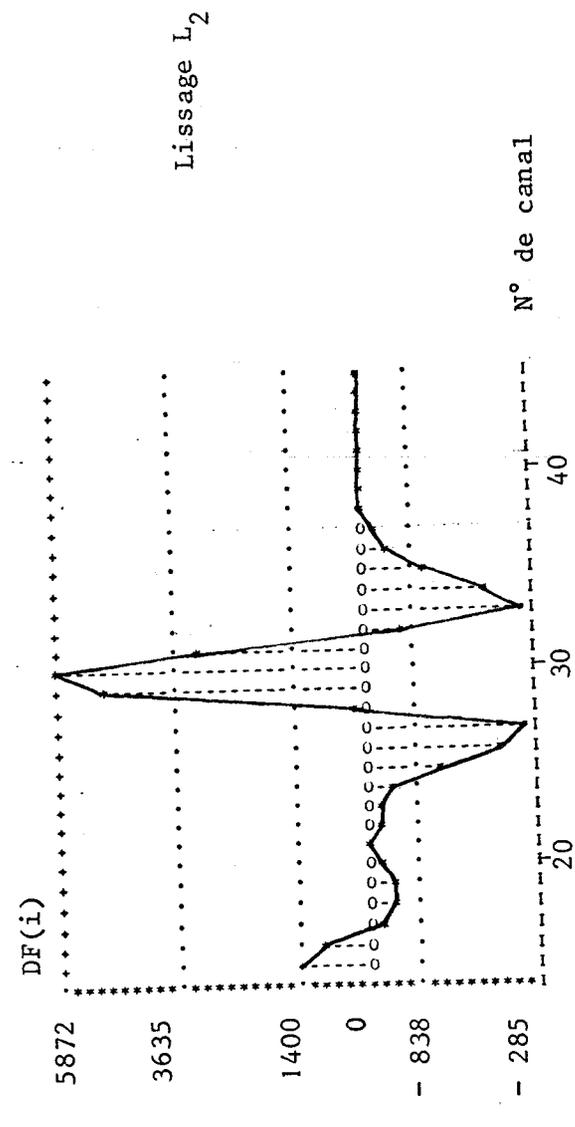
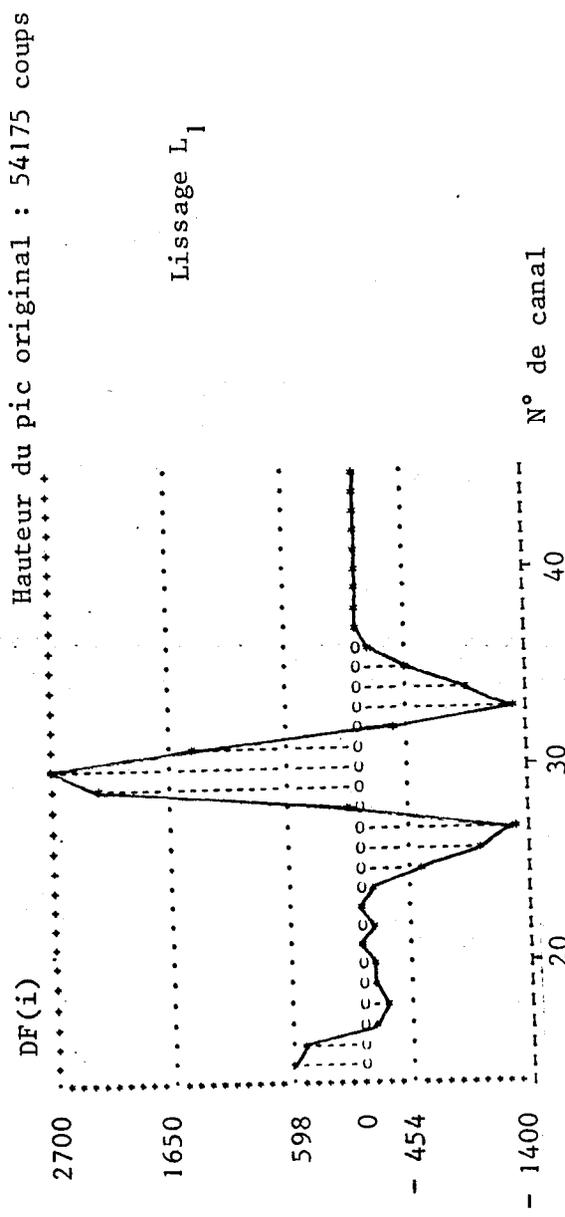


Figure II.18  
Nivellement du pic 323 KeV du  $^{51}\text{Cr}$ , Spectre N° 1, après un lissage, suivant le procédé de lissage employé

SPECTRE DE $^{65}\text{Zn}$ n° 3			
En coups →	Comblement maximum	Nivellement maximum	Abaissement au sommet en %
L <sub>1</sub>	157	289	1,5 %
L <sub>2</sub>	313	643	3,2 %
L <sub>3</sub>	158	102	0,5 %
SPECTRE DE $^{51}\text{Cr}$ n° 1			
En coups →	Comblement maximum	Nivellement maximum	Abaissement au sommet en %
L <sub>1</sub>	1400	2700	5 %
L <sub>2</sub>	2892	5872	11 %
L <sub>3</sub>	1636	1887	3,5 %

TABLEAU II.IV

Effet de nivellement des pics pour les trois lissages

II.4.2.3. Variations de la surface des pics

Les 3 spectres ayant servi d'exemple pour le paragraphe II.4.2.1. ont également permis d'étudier l'évolution des surfaces des pics lorsqu'on procède à des opérations de lissage.

En effet, outre le calcul du sommet d'un pic, le programme AFLEX fournit la mesure de :

- D : la surface totale
- S : la surface nette, en soustrayant le trapèze délimité par les vallées du pic

Les résultats pour les 3 procédés apparaissent sur la figure II.19 et montrent :

- que la surface totale et la surface nette diminuent avec le nombre de lissages. Ceci peut être attribué à l'effet de nivellement des procédés étudiés.

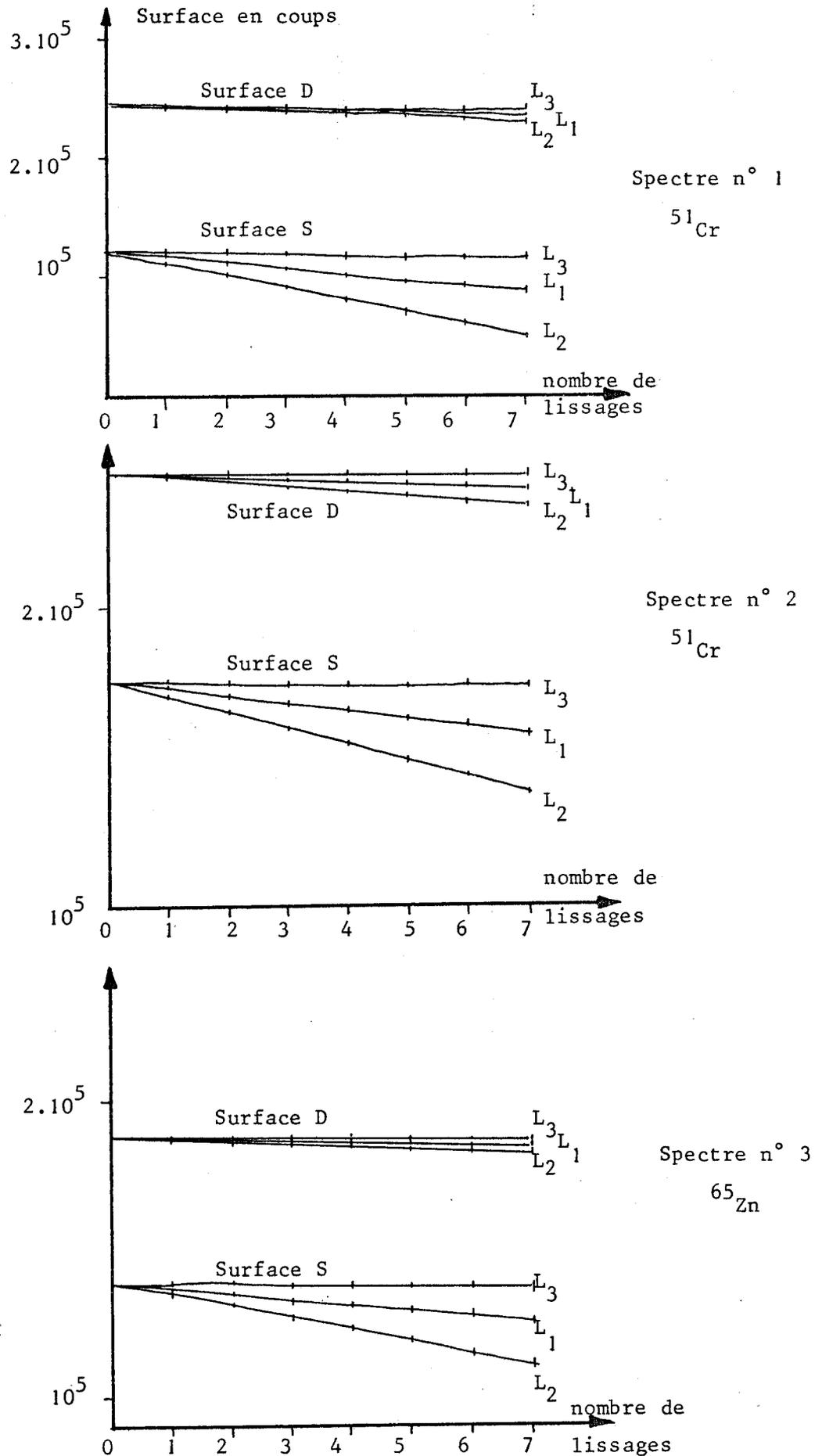


Figure II.19

Variation des surfaces D et S des photopics suivant le nombre de lissages



- que le lissage  $L_3$ , sauf dans le cas du spectre N° 1, affecte très peu ces mesures.

Au bout de 7 lissages, l'atténuation observée sur la surface totale est insignifiante.

Le tableau II.V suivant donne les pourcentages d'atténuation concernant la surface nette des spectres N° 1, 2 et 3, toujours pour 7 lissages.

	Spectre (1) Cr gamme longue	Spectre (2) Cr gamme courte	Spectre (3) Zn
$L_1$	33 %	10 %	9 %
$L_2$	58 %	21 %	20 %
$L_3$	17 %	0,9 %	0,8 %

TABLEAU II.V

Atténuation de la surface des photopics au bout de 7 lissages

Remarquons d'abord que, pour 1 seul lissage, l'atténuation de la surface nette, du moins pour le procédé  $L_3$ , est inexistant dans tous les cas. De plus, il faut noter qu'un pic ayant subi un lissage sera utilisé, dans une analyse, par comparaison avec un pic similaire ayant subi le même traitement. De cette façon, on peut admettre que les différences entre les surfaces, dues au lissage, sont compensées.

#### II.4.3. CONCLUSION DES ESSAIS

Les essais que nous venons de commenter montrent les performances supérieures du procédé  $L_3$  comparé aux lissages  $L_1$  et  $L_2$ . Ce type de lissage s'est en effet avéré le moins déformant, qu'il s'agisse de la position des points particuliers d'un pic ou de la mesure de sa surface : l'effet de nivellement est minimum surtout lorsqu'il s'agit d'un pic de bonne définition. Enfin, son efficacité s'est révélée très satisfaisante pour un seul passage, par exemple dans son emploi avec le sous-programme AFLEX.

*Bibliographie du chapitre II*

- II.1. J.H. BARAN, R.S. REYNOLDS, R.E. FAW, W.R. KIMEL, *Nuclear Applications and technology*, vol. 9 (oct. 1970), 591.
- II.2. T.S. BUYS et K. de CLERK, *Analytical Chemistry*, vol. 44, n° 7 (1972), 1273.
- II.3. A. SAVITSKY et M.J.E. GOLAY, *Analytical chemistry*, 36 (1964), 1627.
- II.4. J. STEINER, Y. TERMONIA, J. DELTOUR, *Analytical chemistry*, vol. 44, n° 11 (1972), 1906.
- II.5. J. PICARD, *Rapport C.E.A., R. 3024* (mai 1966).
- II.6. J. VESQUE, *Rapport LCA-NT 156/ET* (oct. 1970).
- II.7. H.P. YULE, *Nuclear Instruments and Methods*, 54 (1967), 61-65.
- II.8. H.P. YULE, *Analytical chemistry*, vol. 44, n° 7 (1972), 1245.
- II.9. D.M. BIBBY et G. OLDHAM, *Journal Instr. Nucl. Eng.* (mai-juin 1971), p. 63.

## CHAPITRE III

DETERMINATION DE LA POSITION ET DE L'AIRE D'UN PHOTOPIC

SOUS-PROGRAMME AFLEX

### III.1. - BUT

Ce programme traite un spectre au niveau d'un photopic. Son rôle consiste à fournir des renseignements d'ordre spectrométrique sur ce pic. Il s'agit :

- du calcul de l'abscisse des points d'inflexion sur les flancs du pic et de l'estimation de l'emplacement de la ou des "vallées" du pic.
- de la détermination de la position du sommet du pic en tenant compte du fond continu sous-jacent
- du calcul de l'aire de ce pic et de l'estimation de l'erreur.

Il faut souligner dès maintenant que les fonctions du sous-programme AFLEX doivent s'exercer sur des données ne présentant par une trop forte dispersion statistique, c'est-à-dire après lissage du spectre que l'on désire traiter.

Dans le cas contraire, les procédures de calcul des points d'inflexion et de détermination des vallées risquent de fournir des résultats fortement erronés.

### III.2. DETERMINATION DE LA POSITION D'UN PHOTOPIC

La détermination de la position d'un pic fait l'objet de nombreux travaux et les méthodes proposées reposent généralement sur deux principes :

- l'utilisation de courbes dérivées et le calcul de leur point d'intersection avec l'axe des abscisses (III.1, III.2). Les méthodes sont assez incertaines lorsqu'il s'agit de traiter des spectres de faible qualité statistique.
- l'ajustement de fonctions plus ou moins complexes sur la zone du pic (III.3 à III.7). Il existe de très nombreuses variantes qui s'étendent souvent à l'analyse de photopics non résolus, problème que nous avons préféré aborder par l'analyse globale des spectres qui sera décrite au chapitre suivant.

Après avoir expérimenté certaines de ces méthodes nous avons mis au point un procédé très différent, utilisant les points d'inflexion des pics. Ce procédé relativement simple s'est avéré bien adapté au problème des pics révolus que nous souhaitions analyser.

### III.2.1. CALCUL DES POINTS D'INFLEXION

La connaissance de l'emplacement des points d'inflexion présente un grand intérêt du point de vue spectrométrique. Non seulement ils permettent de mesurer la largeur d'un pic mais également la position du sommet.

A partir du sommet apparent du pic (numéro du canal sommet), on détermine un groupe de quatre canaux consécutifs et on calcule les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  du polynôme du 3ème degré passant par ces points (Fig.III.1). Ce polynôme est de la forme :

$$y(I) = a I^3 + b I^2 + c I \quad (1)$$

où  $y(I)$  est l'ordonnée, soit le nombre de coups dans le canal  $I$

$I$  est l'abscisse, entière ou non, en nombre de canaux.

On suppose une réduction d'axes effectuée sur le 2ème point du quadruplet.

Dans ces conditions, l'abscisse du point d'inflexion est :

$$x_I = - \frac{b}{3 a} \quad (2)$$

On estime que le résultat trouvé correspond au point d'inflexion réel du flanc du pic lorsque  $x_I$  est compris entre les points 2 et 3 du quadruplet. Dans le cas contraire, le programme choisit un nouveau quadruplet en décalant d'un canal le précédent (cf. Figure III.1) et on renouvelle le calcul.

La progression de la recherche des points d'inflexion s'effectue alternativement sur chaque flanc du pic (Fig. III.1). Elle s'arrête quand les 2 points d'inflexion sont trouvés ou quand la recherche s'est déroulée sans succès sur un intervalle de 15 canaux à partir du sommet. Ce cas donne lieu à un message d'avertissement dans le sous-programme et à un retour au programme principal.

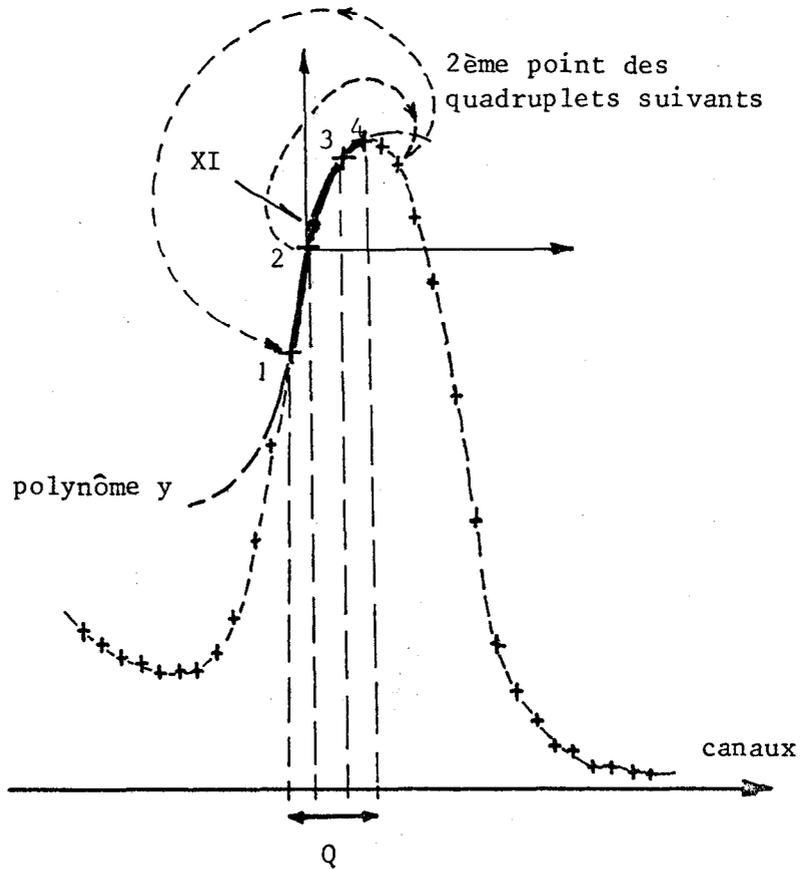


Figure III.1

Procédé de recherche des points d'inflexion d'un pic

Pratiquement le sous-programme recopie dans un tableau de manoeuvre la zone du spectre intéressant le pic. Dans ce tableau de 31 éléments, le sommet occupe la position centrale n° 16. Le sous-programme contrôle l'existence d'un sommet parmi les 31 canaux du tableau de manoeuvre. Si le canal sommet est trouvé à quelques canaux du sommet annoncé (sur l'analyseur une erreur de lecture de  $\pm 1$  canal est fréquente) le sous-programme détermine alors le nouveau sommet, l'imprime et renouvelle l'affectation du tableau de manoeuvre en conséquence. Le calcul se poursuit ensuite normalement. Si aucun sommet n'existe dans la zone de calcul, le sous-programme signale l'anomalie et il y a retour au programme principal.

Ceci montre que le choix du pic à traiter n'incombe pas au sous-programme AFLEX mais est laissé entièrement à l'initiative de l'opérateur.

### III.2.2. DETERMINATION DE LA VALLEE DU PIC

Un spectre gamma monoénergétique présente toujours au moins une vallée du côté Compton. Dans le cas de mélanges, il peut exister une autre vallée du côté droit suivant la superposition des photopics.

La recherche des vallées présente un grand intérêt dans les programmes contenant une recherche automatique des photopics (III.5, III.8). Pour notre part, nous utilisons ces vallées pour estimer un fond continu sous le pic et effectuer une correction d'emplacement du sommet. De plus, il ne faut pas oublier que ces vallées représentent les limites d'intégration habituellement retenues pour l'estimation la plus classique de l'aire d'un pic.

#### III.2.2.1. Principe

Considérons la figure formée par les segments joignant cinq points quelconques d'abscisses équidistantes et représentant cinq canaux consécutifs. (Fig. III.2). Seize configurations différentes peuvent se présenter. Il s'agit d'identifier la figure correspondant à la présence d'une vallée.

$$U = P_1 (2 P_1 P_2 + P_1 P_3 + 4 P_1 P_4)$$

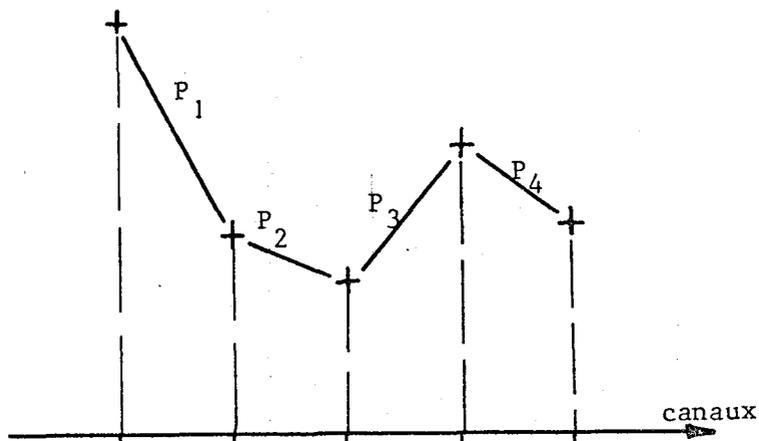


Figure III.2

Test de détermination d'une vallée

L'idée de départ est d'élaborer une grandeur caractérisant cette configuration en utilisant les pentes des différents segments.

Après quelques essais, le test retenu est le suivant :

Appelons respectivement  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  et  $P_4$  ces pentes, nous affectons la valeur + 1 lorsque la pente d'un segment est positive ( $y(i) < y(i+1)$ ) et la valeur - 1 lorsque la pente est négative.

Nous calculons la grandeur U suivante :

$$U = P_1 (2 P_1 P_2 + P_1 P_3 + 4 P_1 P_4) \quad (3)$$

U prend la valeur + 1 dans les deux cas suivants (fig. III.3) :

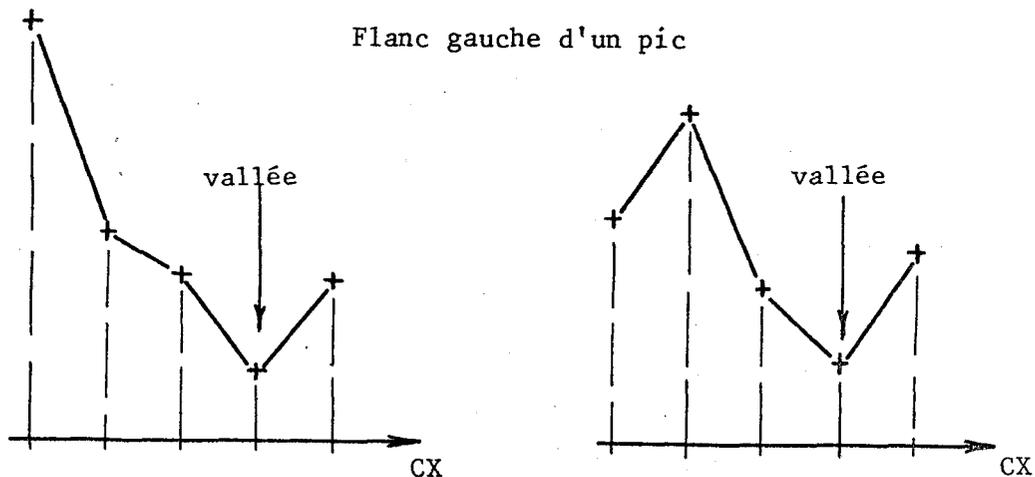


Figure III.3

Configurations de vallées détectées par le test U

On a vérifié que U ne prend la valeur + 1 que dans les deux cas suivants (fig. III.3). Ces deux configurations sont les seuls cas de présence certaine d'une vallée parmi les 16 cas possibles.

Cette méthode de détermination est toujours utilisée pour identifier la vallée sur le flanc gauche du pic (côté Compton). Sur le flanc droit on procède de la même manière quand on sait qu'il y existe une vallée. Dans le cas contraire, c'est le point symétrique de la vallée gauche par rapport au canal sommet qui est choisi par le programme pour la vallée droite.

### III.2.3. CALCUL DU SOMMET D'UN PIC - CORRECTION

Les méthodes les plus fréquemment utilisées sont celles qui fonctionnent par ajustement. Elles déterminent la position du sommet d'un pic en calculant le sommet théorique de la fonction simple utilisée dans l'ajustement et qui est supposée décrire suffisamment bien la forme du pic. D'ordinaire, cette fonction est soit une parabole soit une fonction de Gauss.

Dans ce cas les objections suivantes sont à considérer :

- les points du spectre utilisables pour pratiquer l'ajustement constituent le "haut" du spectre. Ils sont en général en nombre assez restreint et limitent de ce fait la précision que l'on peut attendre de l'ajustement. Augmenter leur nombre revient à descendre sur les flancs du pic : c'est alors la "ressemblance" entre la fonction et la forme du pic qui diminue sensiblement.

- Les deux fonctions proposées possèdent un axe de symétrie vertical. Les pics photoélectriques ne sont, eux, pratiquement jamais symétriques. Etant donnée la définition numérique de nos spectres, le choix de fonctions plus complexes, en augmentant le nombre de paramètres à mesurer conduit, comme dans le cas précédent, à une diminution considérable de la précision lorsqu'on utilise le procédé d'ajustement linéaire. Il est pourtant impossible sans utiliser de fonctions "complexes" de rendre compte du caractère asymétrique du pic. Nous allons voir maintenant comment le principe utilisé par le sous-programme AFLEX emploie une fonction de ce genre.

#### III.2.3.1. Principe

Nous avons fait l'hypothèse qu'un pic pouvait être représenté par la somme d'une fonction de Gauss attribuée aux effets photoélectriques et d'une droite représentant le fond continu sous jacent (fig. III.4).

Ce modèle présente les particularités suivantes :

- Les abscisses des points d'inflexion de la courbe résultante coïncident avec celles des points d'inflexion de la composante Gaussienne (mêmes dérivées secondes).
- Les sommets, eux, ne coïncident pas. L'abscisse du sommet de la Gaussienne est définie par :

$$X_g = \frac{X_{I_1} + X_{I_2}}{2} \quad (6)$$

$X_{I_1}$  et  $X_{I_2}$  étant les abscisses des points d'inflexion.

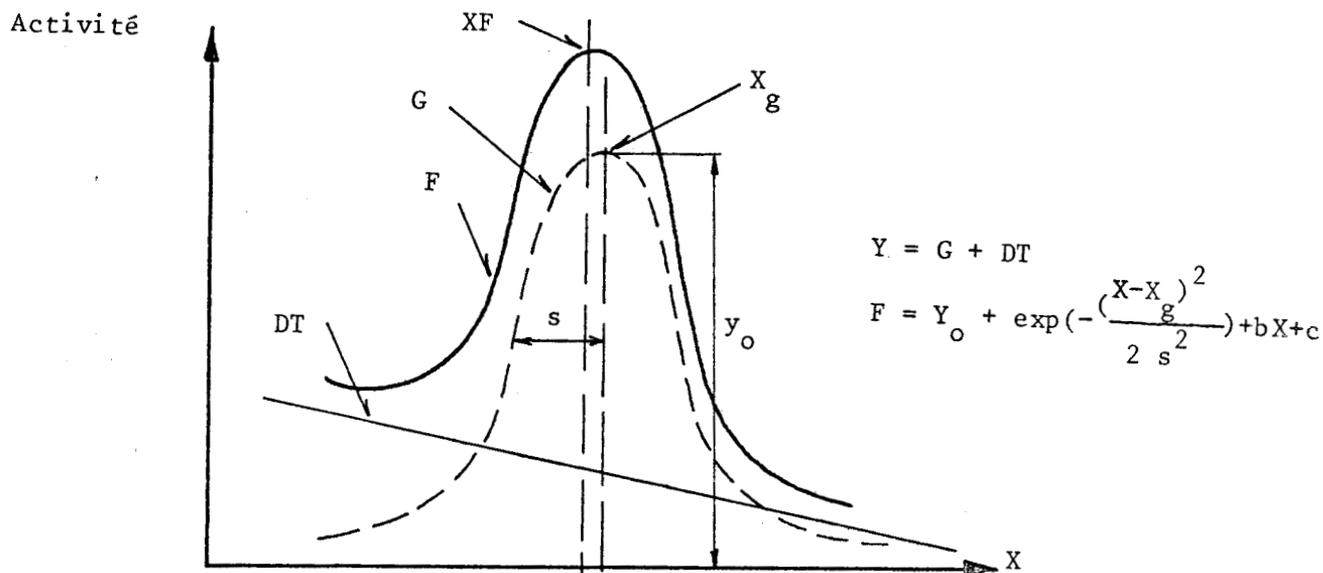


Figure III.4

Modèle théorique de photopic

Pour ce qui est de la courbe résultante, l'expression de sa dérivée est :

$$F' = \left[ \frac{1}{\sigma^2} \cdot (X_g - X) \cdot Y_0 \cdot \exp \left( -\frac{(X-X_g)^2}{2s^2} \right) \right] + b \quad (7)$$

On a pu vérifier que (cf. III.5.2.) que  $F'$  est peu différent de zéro pour :

$$\boxed{X_F = X_g + \frac{b s^2}{Y_0}} \quad (8)$$

Nous avons retenu cette valeur  $X_F$  pour l'abscisse approchée du sommet de la courbe.

Le sous programme AFLEX calcule tout d'abord  $X_g$  et  $s = (X_{I_2} - X_{I_1}) / 2$ . Il évalue ensuite la pente  $b$ . Pour cela, il mesure la pente du segment qui joint les deux vallées. Ce segment est parallèle à la droite représentant le fond continu.

Enfin,  $Y_o$  est déterminé comme l'indique la figure III.5 et la valeur finale  $X_F$  est calculée.

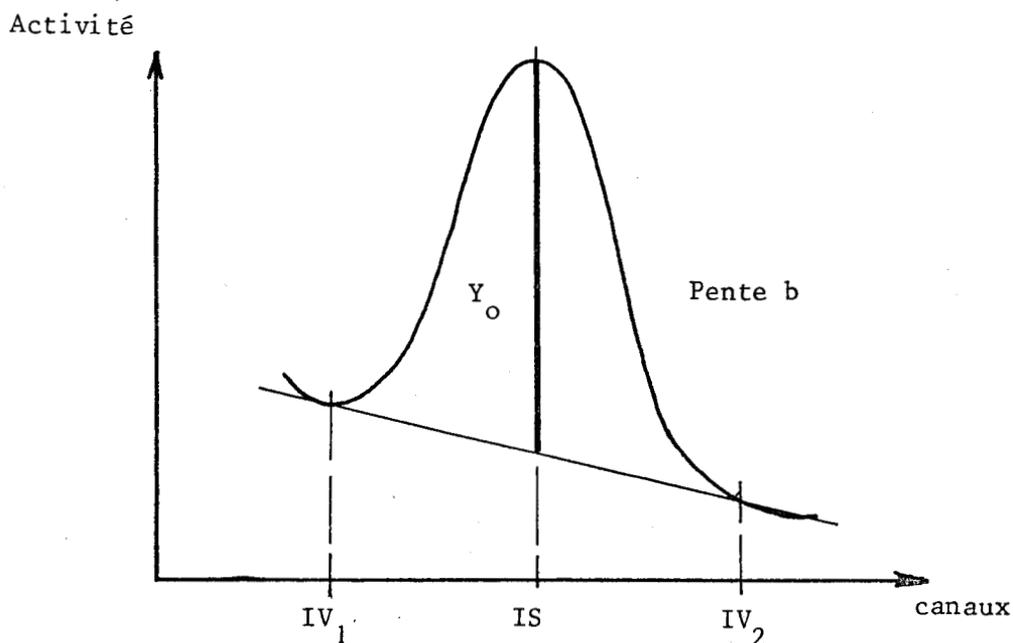


Figure III.5  
Détermination de  $b$  et  $Y_o$

### III.3. - CALCUL DE L'AIRE DU PIC ;

#### DETERMINATION DU CANAL CENTRAL ET DE L'ECART D'INTEGRATION

L'activité représentée par un pic dans un spectre gamma provient d'une part de l'émission du radioélément qui donne par absorption totale ce pic et d'autre part du fond continu monotone produit par d'autres éléments, augmenté du bruit de fond du détecteur.

$$A = S + F + B \quad (9)$$

avec :

- A = surface brute totale
- S = composante photoélectrique
- F = fond continu sous-jacent
- B = mouvement propre du détecteur

Seule l'activité d'absorption totale importe dans la mesure de la concentration. Il convient donc de mesurer une surface représentant sélectivement le radioisotope. La surface de la partie supérieure du pic remplit cette condition.

Cependant pour rendre minimale l'erreur statistique de mesure il est bon de pouvoir mesurer la plus grande activité possible, donc d'utiliser le plus grand écart d'intégration possible.

De nombreuses méthodes d'intégration ont été proposées. On trouve d'une part les procédés par ajustement de courbes, que nous avons déjà commentés et qui effectuent l'intégration de la fonction ajustée (III.5 à III.7, III.14, III.15).

Il existe d'autre part de nombreux procédés traitant directement les données numériques (III.9 à III.13), ce qui est également notre cas. Les plus sophistiqués font appel à divers procédés de pondération du contenu des canaux intégrés (III.12) : les valeurs obtenues dans ces conditions n'ont qu'un lointain rapport avec "l'activité" et ses implications chimiques ; c'est pour cette raison principale que nous ne les avons pas utilisés.

### III.3.1. PRINCIPE

Le procédé de mesure de la surface du pic qui a été retenu est particulièrement inspiré de la méthode de COVELL. Il a fait l'objet d'une étude particulière que nous relatons au paragraphe III.6.3. Son principe est le suivant :

On additionne les contenus des canaux de chaque côté du canal central jusqu'à un intervalle d'intégration optimal que nous avons déterminé expérimentalement et qui correspond à un écart  $l$  de  $2s$  ( $2s = X_{I_2} - X_{I_1}$ ) de part et d'autre du sommet (fig. III.6).

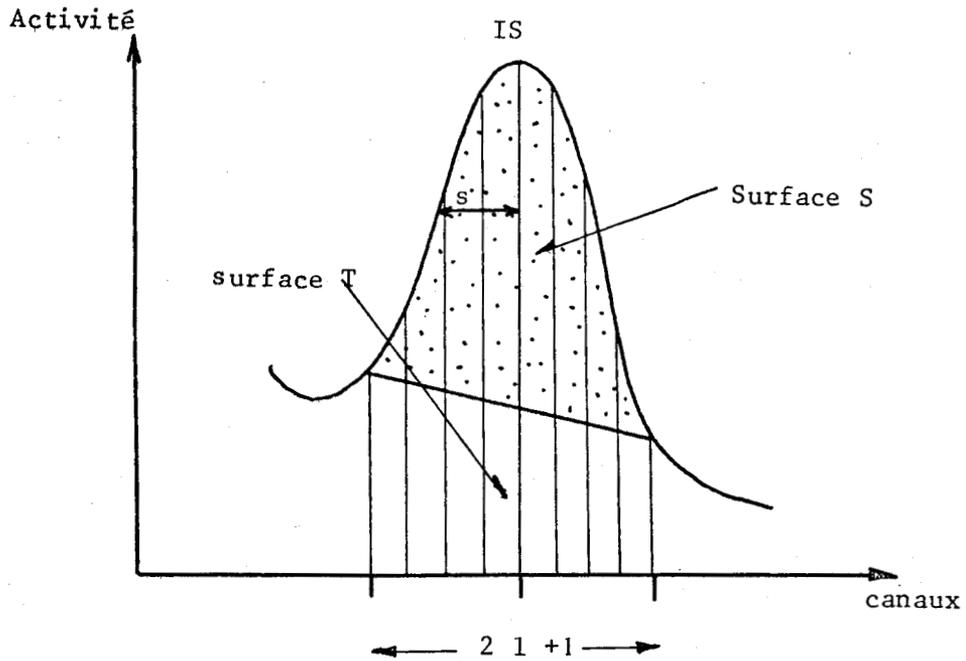


Figure III.6  
Surfaces mesurées

On soustrait à cette surface brute A, la surface du trapèze T, représentant le total du fond parasite et du mouvement propre. La surface obtenue S est la composante photoélectrique du pic :

$$S = A - T \quad (9)$$

avec :

$$a = Y_{IS+1} + Y_{IS-1}$$

$$T = \left(1 + \frac{1}{2}\right) \cdot a \quad (10)$$

En outre la surface totale nette D est également calculée :

$$D = A - B \quad (11)$$

B est l'aire dans le spectre du mouvement propre, correspondant au même écart d'intégration, et pour le même temps de comptage que Y  $B = \tau B'$  avec :

$$\tau = \frac{\text{Temps de comptage de Y}}{\text{Temps de comptage de B'}}$$

### III.3.2. ESTIMATION DES ERREURS

Le sous-programme procède à l'évaluation des écarts types et des erreurs relatives de chacune des surfaces mesurées D et S :

$$\sigma_D = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2} = \sqrt{A + B\tau} \quad (12)$$

$$e_D \text{ en } \% = 196 \cdot \frac{\sigma_D}{D} \quad (13)$$

pour un niveau de confiance  $\alpha = 95 \%$

$$\sigma_S = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_T^2} = \sqrt{A + \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 a} \quad (14)$$

$$e_S \text{ en } \% = 196 \cdot \frac{\sigma_S}{S} \quad (15)$$

### III.3.3. EFFET DU FOND SOUS-JACENT SUR L'ERREUR RELATIVE DE L'AIRE MESUREE

Pour une même valeur de S, l'erreur relative peut être très différente suivant la configuration du photopic dans le spectre et l'importance de l'aire T soustraite, (fig. III.7 )

Pour chiffrer cet effet, certains auteurs comme QUITNER et WAINERDI (III.16) comparent l'écart-type obtenu à  $\sqrt{S}$ , c'est-à-dire dans le cas le plus simple assimilant S à une surface brute.

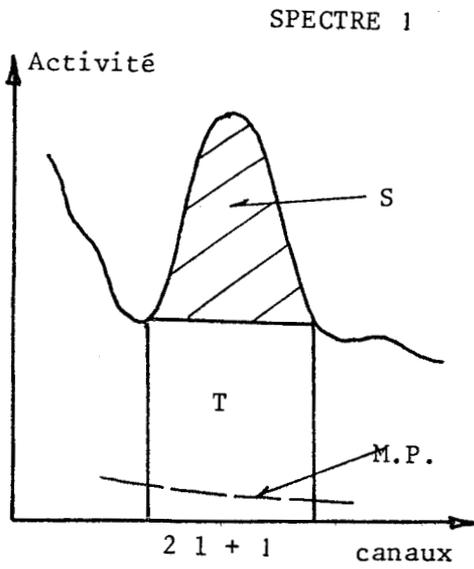
Il nous a semblé intéressant de pouvoir comparer plutôt l'erreur relative réelle (spectre 1 fig. III.7 ) avec celle que l'on aurait constatée s'il n'y avait pas eu d'activité parasite dans le photopic, hormis le mouvement propre (Spectre 2 fig. III. 8 ).

Pour la même valeur S mesurée on aurait, dans ce cas de référence une erreur minimum et l'écart type s'écrit :

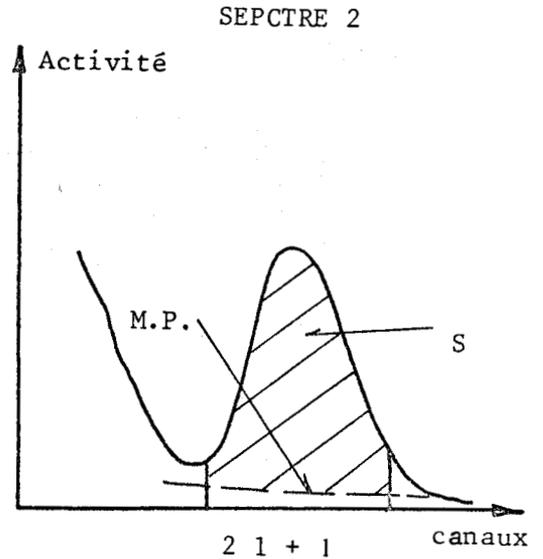
$$\sigma_S = \sqrt{S + 2 B\tau} \quad (17)$$

On définit alors le rapport Q qui indique l'augmentation de l'erreur :

$$Q = \frac{e_S \text{ du spectre 1}}{e_S \text{ du spectre 2}} = \frac{\sigma_S^*}{\sigma_S} \quad (18)$$



- 7 -



- 8 -

Figure III.7 et 8

Configurations géométriques d'un photopic

A l'aide des relations (14) et (17) on a :

$$Q = \left( \frac{A + (1 + \frac{1}{2}) a}{S + 2 B \tau} \right)^{1/2} \quad (19)$$

Si l'on décrit la configuration du pic par :

$$R = \frac{T}{A} \quad (20)$$

et si l'on fait intervenir l'influence du mouvement propre par le facteur d'intensité du pic :

$$Z = \frac{B}{S} \quad (21)$$

on peut écrire :

$$Q = \left( \frac{1 + (1 + \frac{1}{2}) \cdot R}{(1-R)(1+2Z\tau)} \right)^{1/2} \quad (22)$$

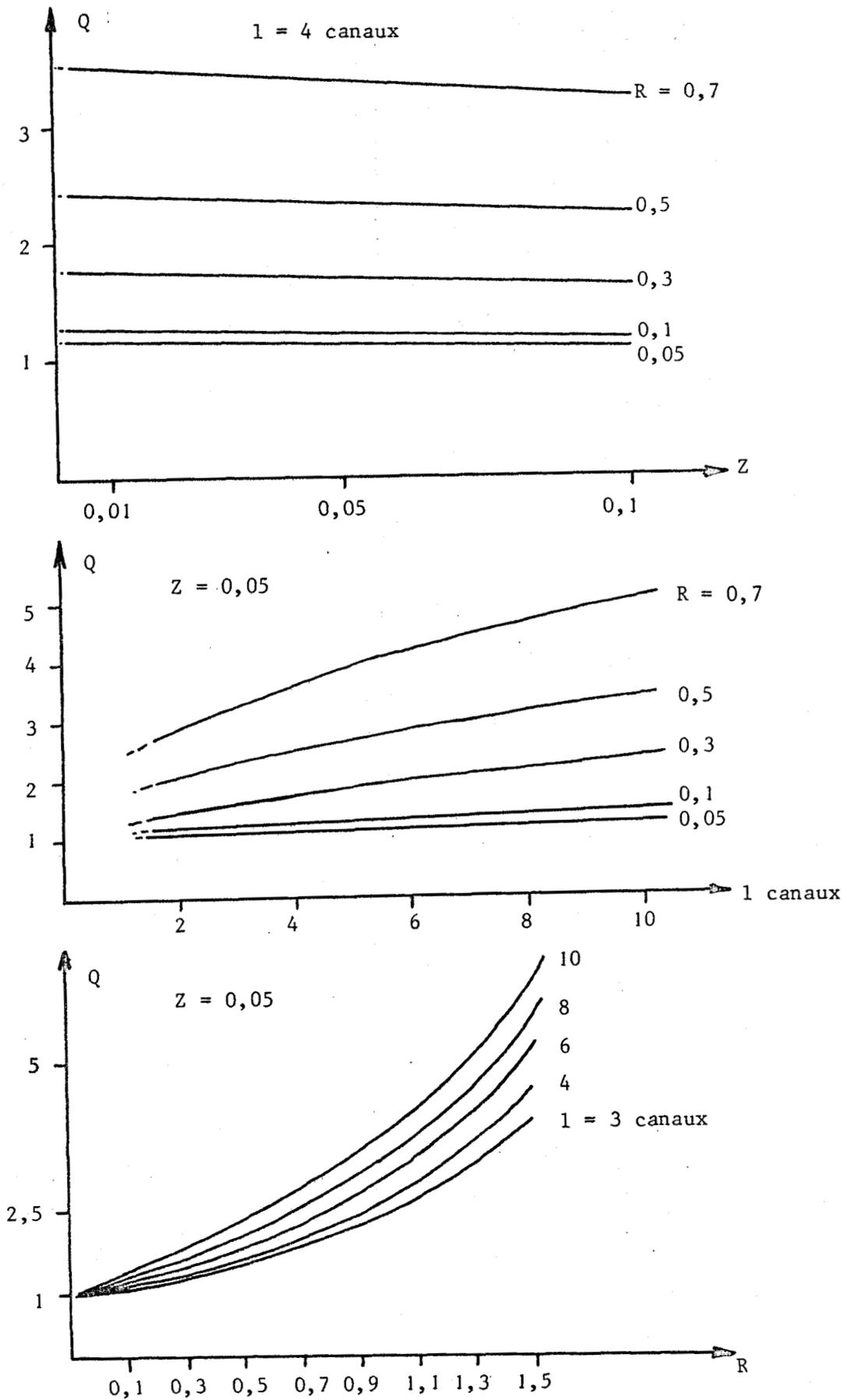


Figure III.9

Variations du facteur Q en fonction de Z, l et R



Ce facteur de qualité du photopic dépend des quatre paramètres Z, l, R et  $\tau$ . Toutes ces grandeurs sont éditées par le sous-programme et renseignent numériquement sur la valeur de la mesure de la surface. Nous avons représenté les variations de Q sur la figure III.9 pour différentes valeurs des paramètres Z, l et R.

L'examen de ces courbes fait apparaître :

- Que la multiplication de l'erreur relative devient considérable lorsque le rapport R est supérieur à 0,5 et que ce paramètre est prépondérant.

- Que l'erreur relative augmente moins vite pour les pics de faible définition (l petit) en présence d'une activité parasite.

Ceci doit être attribué au mode de calcul lui-même : en effet l'aire du trapèze repose sur la mesure d'impulsions dans deux canaux seulement, ceux représentant les bases (a).

Ce petit nombre d'événements est entâché d'une forte erreur relative que l'on multiplie ensuite par  $1 + \frac{1}{2}$ .

- Que l'effet de Z est beaucoup moins sensible. Pour des pics de faible résolution statistique l'influence de R est atténuée.

Il faut aussi remarquer que c'est dans le cas d'activités parasites présentes dans l'aire du trapèze T qu'il convient de retenir SURF comme mesure de l'activité. Dans le cas où le fond COMPTON sous-jacent provient d'autres émissions du même radioélément, c'est la surface totale D qui peut être utilisée directement (exemple du  $^{24}\text{Na}$  au paragraphe III.5.5.).

#### III.4. FONCTIONNEMENT

Les paramètres du sous programme AFLEX sont :

Y : Tableau du spectre  
MP : Tableau du mouvement propre  
N : Nombre de canaux des spectres Y et MP  
PY : Tableau des paramètres du spectre Y  
PMP : Tableau des paramètres du mouvement propre MP  
RS : Numéro de canal du pic à traiter  
NV : Nombre de vallées à rechercher  
L : Ecart d'intégration en canaux  
IMP : Option d'impression des résultats

RES : Tableau de 27 éléments contenant en sortie tous les paramètres calculés, utilisable dans le programme principal  
ET1 : Etiquette de sortie en cas d'absence de pic  
ET2 : Etiquette de sortie en cas d'échec de la procédure de recherche des points d'inflexion

- Le détail des grandeurs calculées contenues dans le tableau RES est donné dans le tableau III.1

- le calcul a pour but de fournir un rapport d'activité donc de concentration entre deux échantillons.

Il est donc indispensable d'assurer, entre les deux spectres comparés, l'égalité des paramètres qui servent à mesurer la surface des photopics : l'écart d'intégration et le canal central.

Dans le premier spectre traité on fixe  $L = 0$  en entrée. Ceci indique au sous programme qu'il doit déterminer la valeur de l'écart  $L$  et du canal central  $IS_1$  (partie entière du sommet exact  $SF_1$  du photopic du spectre 1).

Ensuite, lorsque AFLEX travaille sur le deuxième spectre, la valeur  $L$  obtenue précédemment est conservée ainsi que  $IS_1$  sauf si l'écart observé entre les deux sommets dépasse  $1/2$  canal. Dans ce cas, c'est la partie entière  $IS_2$  du sommet effectif  $XF_2$  qui est prise en compte pour le canal central d'intégration, la valeur  $L$  restant, bien sûr, inchangée.

- Si  $NV = 1$  seule la vallée gauche est recherchée, du côté droit c'est le point symétrique par rapport au sommet qui est retenu.

Si  $NV = 2$  les deux vallées sont à rechercher.

Nous avons représenté sur les figures III.10 à III.12 les organigrammes séparés des trois parties du sous-programme AFLEX. Dans l'application du paragraphe III. 5.5 on trouvera un exemple de l'édition des résultats sur la Télétype lors d'une exécution du sous-programme (Fig.III.23).

Les noms des variables sont ceux qui figurent dans le sous-programme AFLEX

N° de l'élément	Symbole dans le programme	Grandeurs calculées
1	RS	Sommet fourni
2	XI <sub>1</sub>	Point d'inflexion droit
3	XI <sub>2</sub>	Point d'inflexion gauche
4	SIGMA	Paramètre s du pic = XI <sub>2</sub> - XI <sub>1</sub>
5	LMH	Largeur à mi-hauteur conventionnelle Z = 2.355.SIGMA
6	S	Sommet de la composante gaussienne
7	SF	Sommet réel corrigé
8	PENTE	Pente du fond continu linéaire
9	YO	Hauteur de la composante gaussienne
10	NV	Nombre de vallées cherchées
11	IV <sub>1</sub>	Abscisses des vallées en canaux
12	IV <sub>2</sub>	
13	L	Ecart d'intégration en canaux
14	IS	Canal central d'intégration
15	D	Surface totale
16	S <sub>D</sub>	Ecart-type de D
17	e <sub>D</sub> *	Erreur relative sur D
18	T	Surface du trapèze
19	S <sub>T</sub>	Ecart-type de T
20	e <sub>T</sub> *	Erreur relative sur T
21	SURF	Surface finale
22	S <sub>SURF</sub>	Ecart-type de SURF
23	e <sub>SURF</sub> *	Erreur relative sur SURF
24	B	Surface du mouvement propre
25	R	Rapport T/D
26	Z	Rapport B/SURF
27	Q	Facteur d'erreur

\* Ne possède pas de nom de variable dans le programme

TABLEAU III.1

Détail de RES (27)



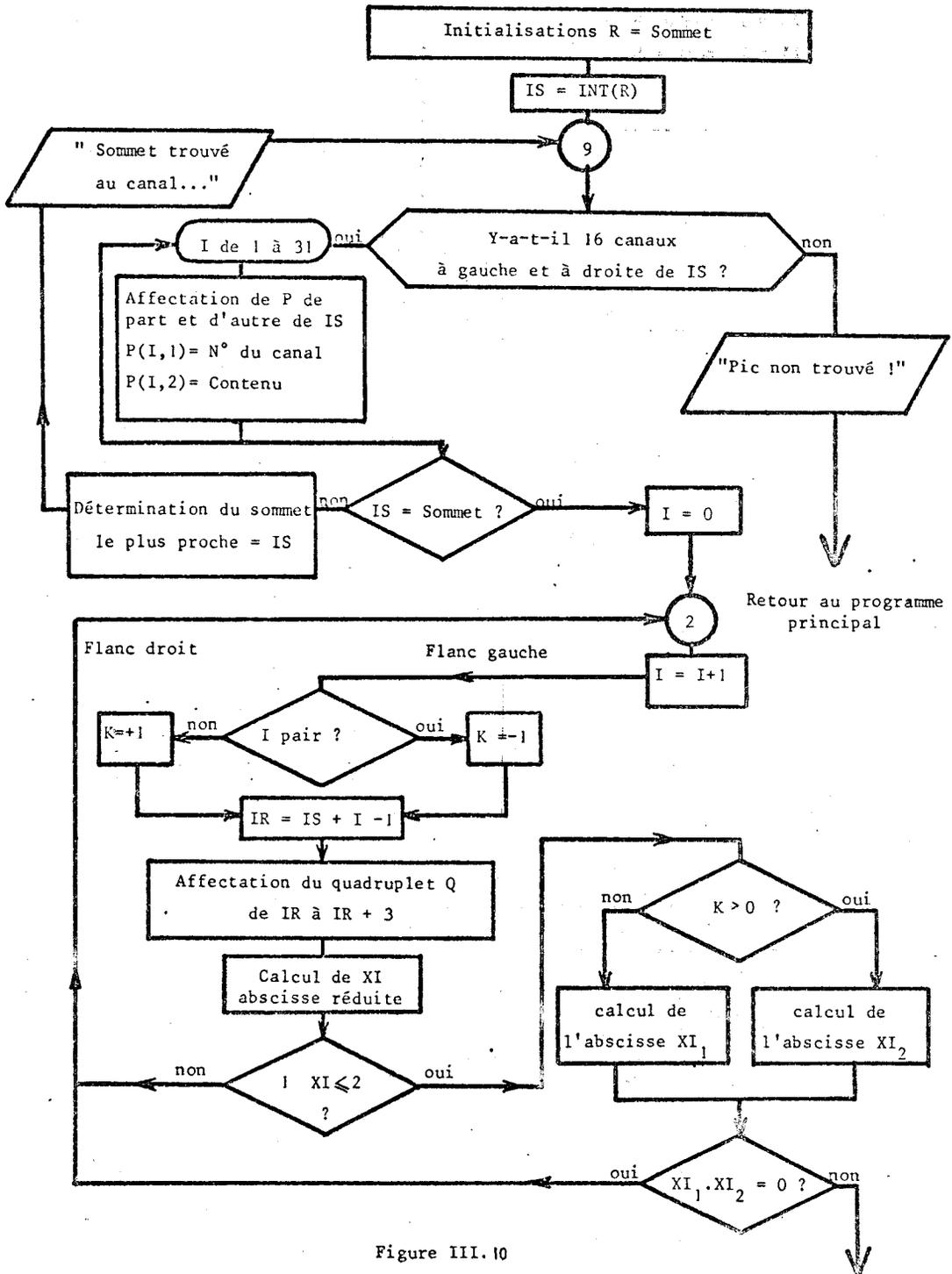


Figure III.10  
Sous-programme AFLEX  
Recherche des points d'inflexion

Suite du programme



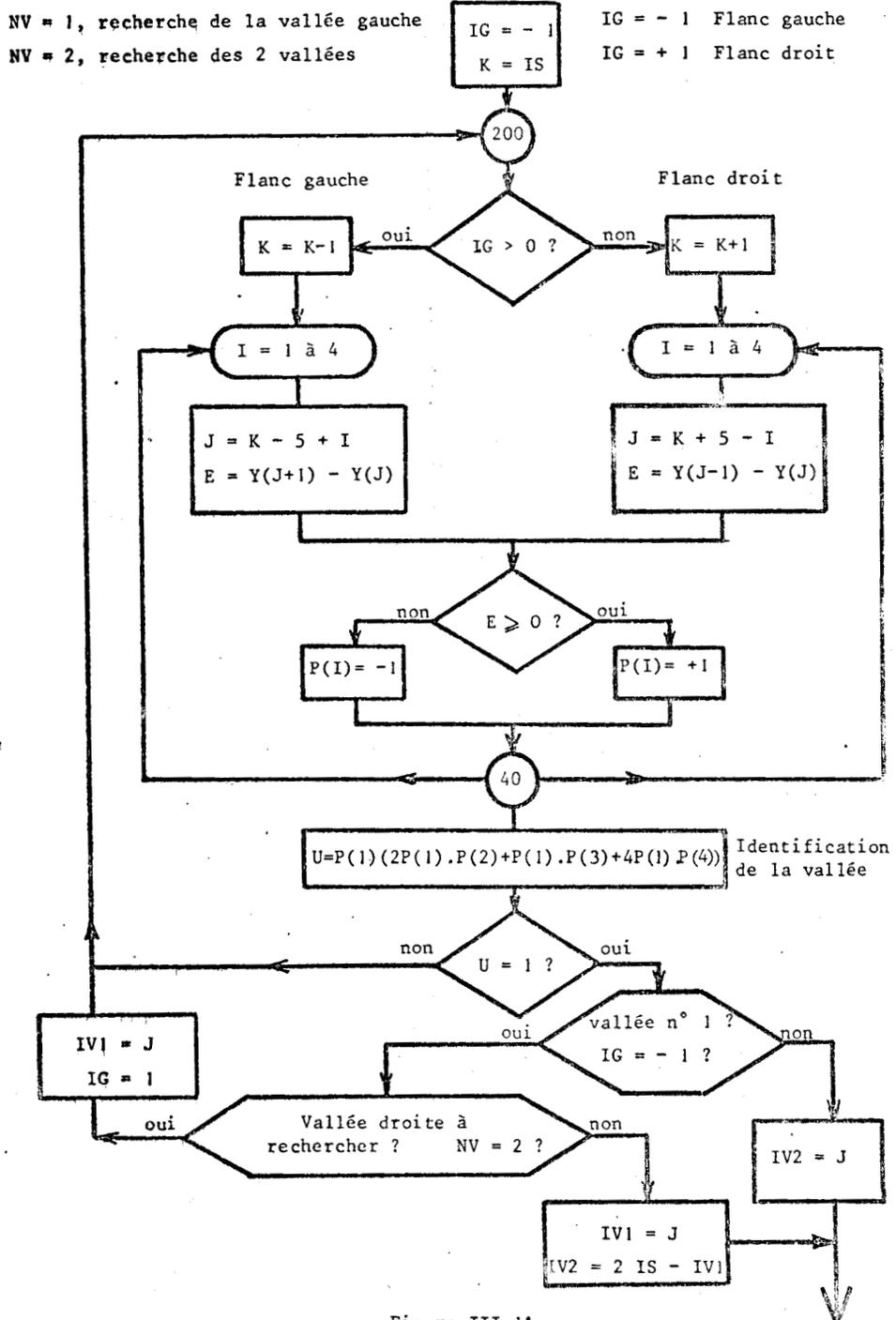


Figure III.11  
 Sous-programme AFLEX  
 Organigramme du procédé de recherche des vallées

Suite du programme



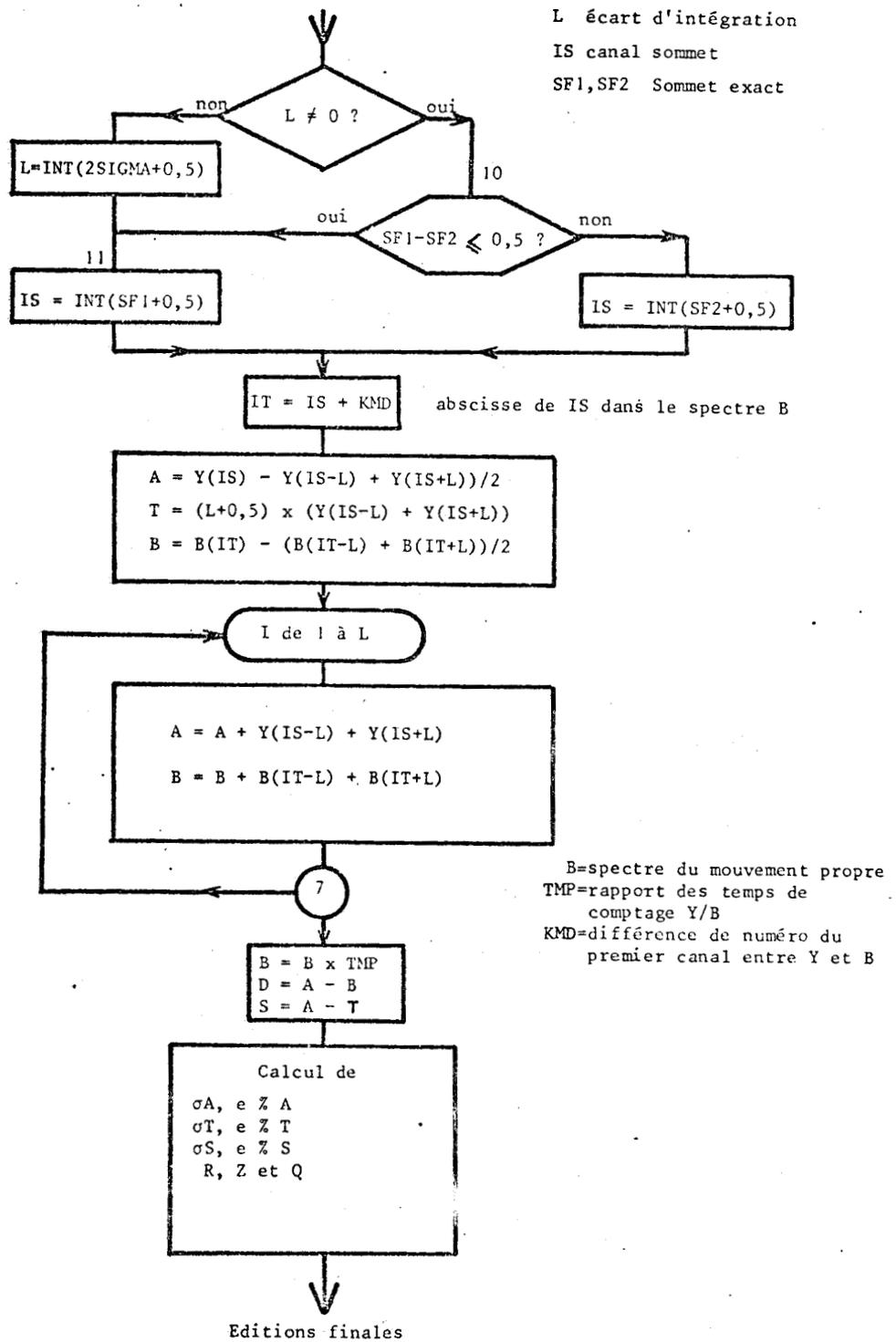


Figure III.12

Organigramme de la procédure de mesure de la surface



### III.5. - ESSAIS

Nous avons rassemblé ci-dessous les essais effectués sur les différentes séquences du sous-programme AFLEX.

#### III.5.1. ESSAI DE PRECISION DU CALCUL DES POINTS D'INFLEXION

Il n'était évidemment pas possible d'utiliser un pic réel pour ce genre d'essai. Pour cette raison nous avons appliqué le calcul au modèle théorique qui nous a servi dans AFLEX : la somme d'une fonction de GAUSS et d'une droite (G + DT).

Le calcul a été effectué, pour diverses pentes b de DT (fig.III.4) et pour différentes largeurs s de la fonction G (s de 1 à 13 canaux). De cette manière, nous avons pu comparer directement l'écart des abscisses des points d'inflexion avec l'écart théorique 2 s.

s théorique en canaux	2	3	4	6	8	10
Position de $X_{I_1}$	47,940	46,965	45,976	43,985	41,989	39,991
Position de $X_{I_2}$	52,060	53,035	54,024	56,015	58,011	60,009
$\frac{X_{I_2} - X_{I_1}}{2}$	2,060	3,035	4,024	6,015	8,011	10,009
Sommet du pic théorique au canal 50						

TABLEAU III.II

Position des points d'inflexion en canaux

On peut constater d'après les résultats du tableau III.II :

- Que le rapport  $\Delta$  (points d'inflexion)/2 s est toujours légèrement supérieur à 1. L'erreur systématique provenant du procédé adopté reste cependant d'un ordre de grandeur extrêmement faible.

- Que sur ce modèle théorique où les points d'inflexion sont exactement symétriques par rapport au sommet, les écarts observés à droite et à gauche sont toujours rigoureusement égaux.

De plus la présence d'une droite DT représentant le fond continu n'a pas modifié l'abscisse des points d'inflexion (4 décimales inchangées) comme le modèle théorique le prévoit.

### III.5.2. ESSAIS PRATIQUES POUR DETERMINER LA METHODE DE CALCUL DE L'EMPLACEMENT DU SOMMET

La relation (8) permettant d'effectuer le calcul de l'abscisse d'un sommet de pic :

$$XF = X_g + \frac{b s^2}{Y_o}$$

a été déterminée par le procédé suivant :

A partir des deux fonctions composantes G et DT ( $F = G + DT$ ) nous avons calculé la fonction  $Y'$ , dérivée de la fonction résultante Y au voisinage du sommet  $X_g$  de G et ceci par centième de canal.

Le test :  $F'(I) \cdot F'(I+1) \leq 0$  nous a fourni l'abscisse du sommet XF de F à 1/100ème de canal près. Les 3 courbes de la figure III.13 représentent les variations de l'écart  $\Delta Y$  existant entre XF et  $X_g$  en fonction de b,  $s^2$  et  $bs^2$  pour les valeurs suivantes :

$$Y_o = 10\ 000 \text{ coups}$$

$$b = \text{de } 0 \text{ à } -80 \text{ coups par canal}$$

$$s = \text{de } 3 \text{ à } 10 \text{ canaux}$$

Ces valeurs de b et s ont permis de reconstituer des modèles de pic de configurations différentes mais susceptibles d'être traités par le sous-programme, c'est-à-dire des pics suffisamment résolus aussi bien au sens spectrométrique (ne se chevauchant pas) que statistique (suffisamment "hauts").

On a pu déduire de ces courbes que :

$$\Delta X = XF - X_g = \frac{bs^2}{Y_o} \quad (20)$$

Nous avons vérifié d'autre part que si l'on remplace X par XF dans l'équation de la dérivée (7) le terme résiduel :

$$F'(XF) = b \left( 1 - \exp \left( -\frac{bs^2}{2Y_o^2} \right) \right) \quad (21)$$

est très voisin de zéro pour les valeurs habituelles de b, s et  $Y_o$ .

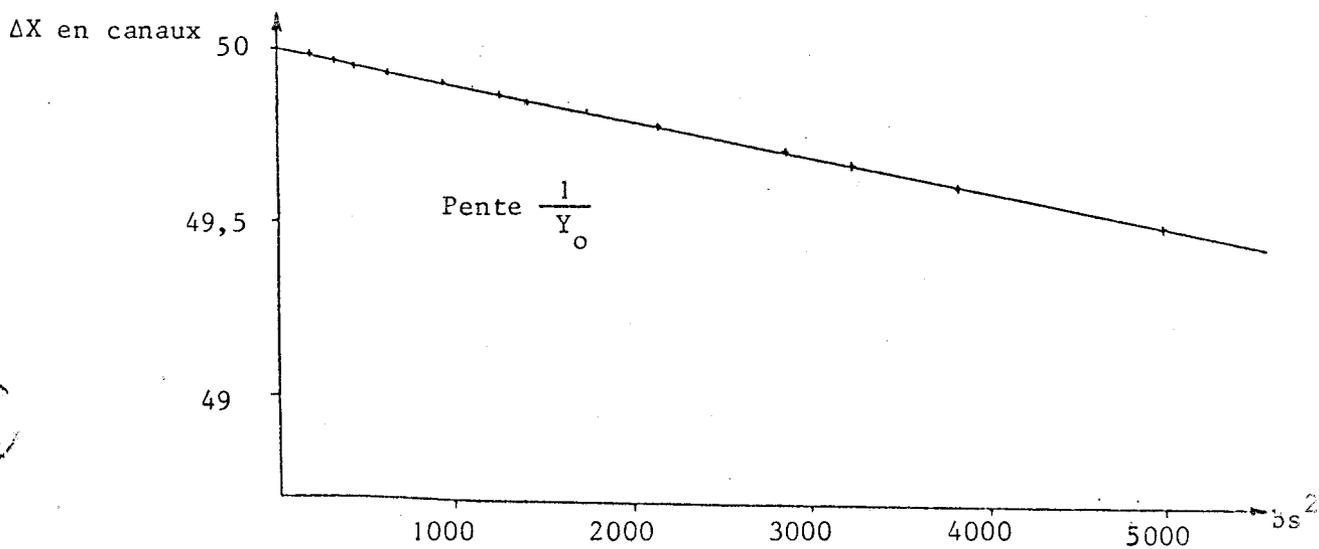
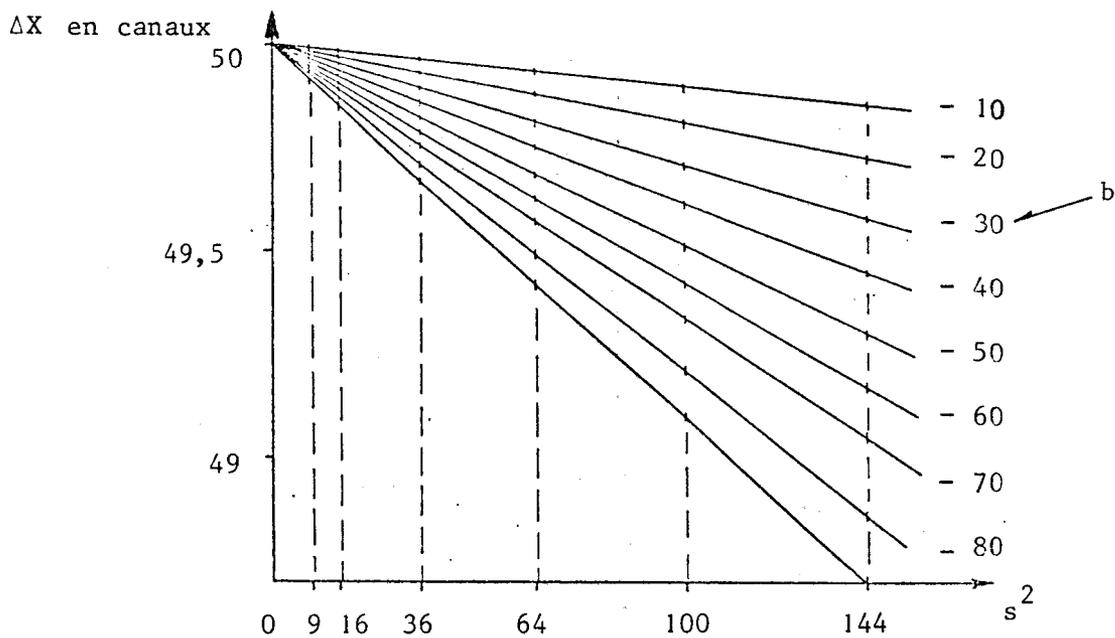
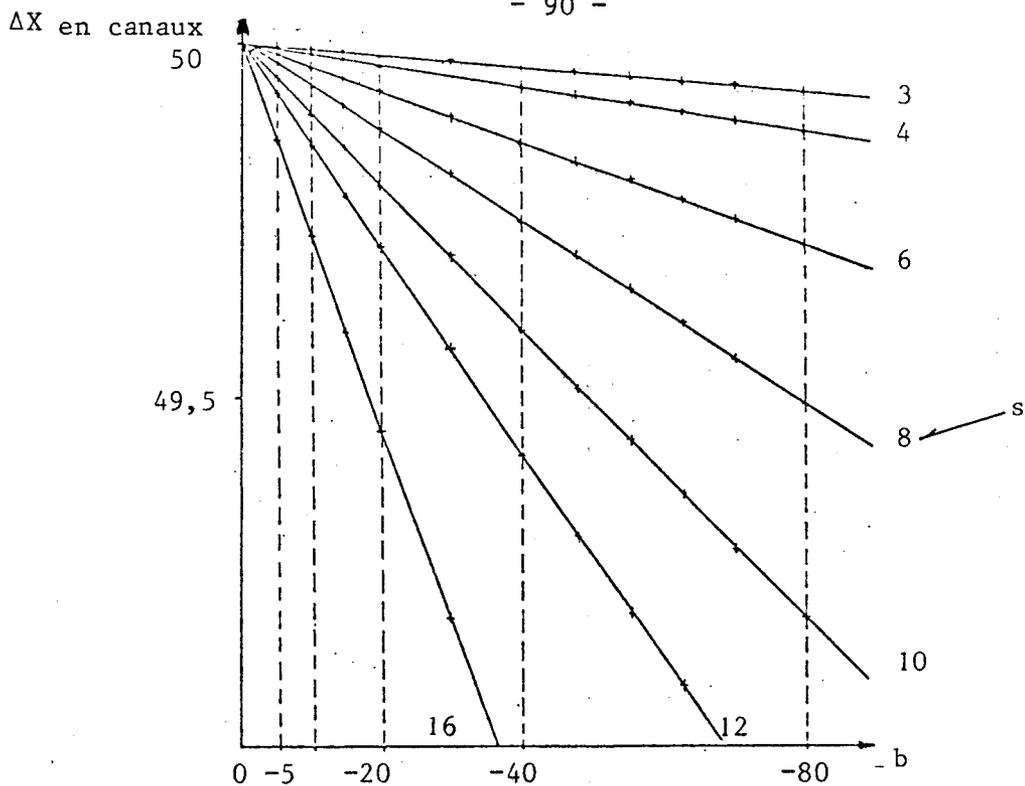


Figure III.13

$\Delta X$  en fonction de  $b$ ,  $s^2$  et  $bs^2$  sommet théorique au canal 50



Le tableau III.III indique à ce sujet quelques valeurs de la pente de la tangente en XF, exprimée en coups pour une étendue de 100 canaux (fig. III.14).

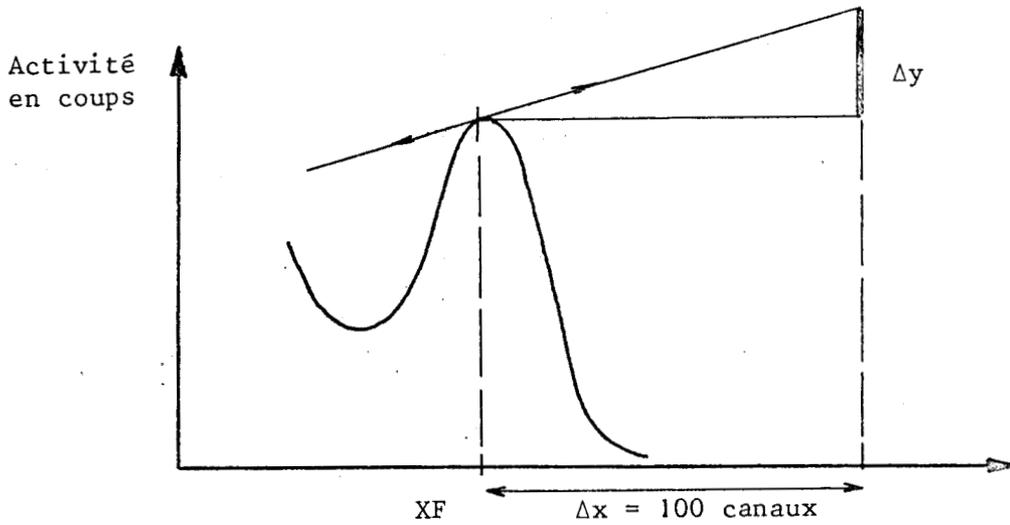


Figure III.14

Mesure de la pente de la tangente au point XF

pente	b = 0	b = - 20	b = - 40	b = - 60	b = - 80
s = 3	0	0,0036	0,29	1	2,3
s = 6	0	0,14	1,15	4	9

TABLEAU III.III

Valeur résiduelle en coups de la pente de la tangente au sommet XF en fonction de s et b

### III.5.3. DETERMINATION DE L'ECART D'INTEGRATION

Nous avons cherché à déterminer un écart d'intégration optimal en comparant les résultats fournis par le procédé décrit au paragraphe III.3 lorsque le nombre de canaux impliqués dans l'intégration augmente.

Pour cela, sur deux spectres différents du même radioélément pur nous avons calculé les rapports :

$$R_D = \frac{\text{Aire D dans le spectre 1}}{\text{Aire D dans le spectre 2}}$$

$$R_S = \frac{\text{Aire S dans le spectre 1}}{\text{Aire S dans le spectre 2}}$$

Ces rapports ont été calculés avec un écart d'intégration  $l$  variant de 1 à (IS-IV1) canaux (fig.III.5).

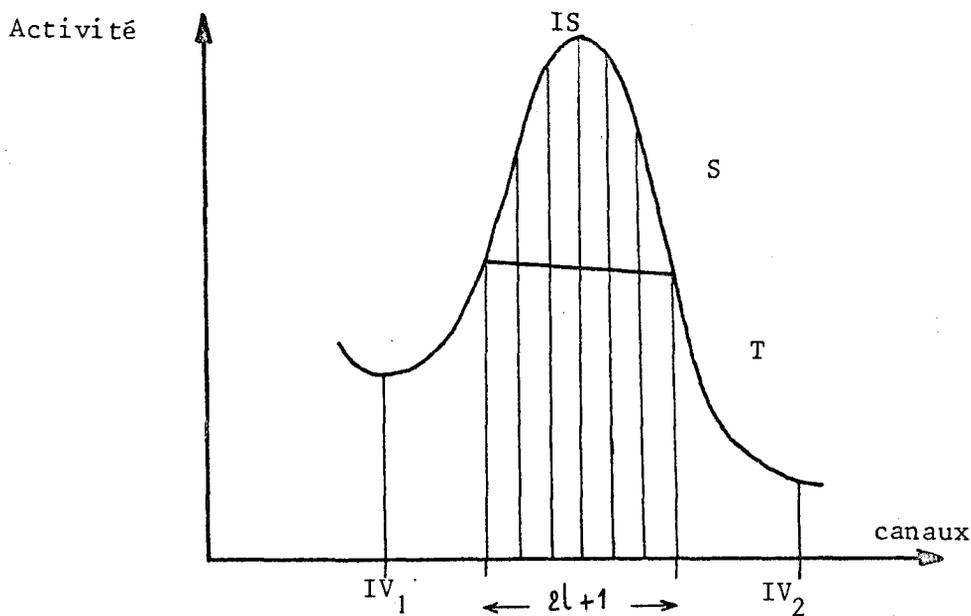


Figure III.15

Ecart d'intégration

Etant donné qu'il n'existe pas d'activité parasite, la surface totale D représente la meilleure mesure puisqu'elle cumule le plus grand nombre de coups. Cette surface a donc servi de référence pour estimer l'activité et le rapport  $R_D$  est a priori le plus significatif. Il s'agit donc de déterminer l'écart d'intégration pour lequel il existe la meilleure concordance entre les rapports  $R_D$  et  $R_S$ .

Le radioélément choisi était le  $^{65}\text{Zn}$ . Les mesures ont porté sur le photopic situé à 1114 KeV. Ce pic est de résolution moyenne, qui se traduit par un paramètre  $s$  de 3,8 canaux environ et représente un exemple de bonne définition numérique.

Pour rendre ces essais plus comparatifs nous avons utilisé 4 spectres différents, comparés deux à deux, et nous avons répété ces opérations sur ces mêmes spectres ayant subi préalablement un lissage.

Les courbes de la figure III.16 regroupent tous ces résultats.

Ils montrent que le rapport  $R_S$  est très imprécis dans les premiers pas de l'intégration. Ceci est dû au fait que la mesure porte sur un petit nombre de coups et présente donc un écart-type important.

Cependant lorsque l'intervalle augmente, le rapport se stabilise, autour d'une valeur très proche du rapport  $R_D$ . Cette concordance semble optimale lorsque l'écart d'intégration est de 2 fois le  $s$  mesuré sur le pic. Au-celà on peut noter, le plus souvent, une lente divergence des  $R_D$  et  $R_S$ .

Cette valeur de 2  $s$ , arrondie à l'entier le plus proche, a été pour cette raison adoptée comme écart d'intégration optimal. L'effet du lissage est très visible sur ces courbes. Comme on pouvait s'y attendre les fluctuations se trouvent atténuées et l'écart d'intégration optimal n'est pas influencé par cette opération.

Cet écart d'intégration ne correspond pas à la zone de détection optimale étudiée dans le chapitre I (§ I.4.3.1.). Cependant ce résultat s'appliquait essentiellement à des photopics de très faible qualité statistique. Le sous-programme AFLEX, lui, est destiné à traiter des photopics nettement plus hauts. Nous avons déjà indiqué que dans ce cas, la zone d'intégration optimale pouvait s'élargir.

#### III.5.4. INFLUENCE DU FOND SOUS-JACENT

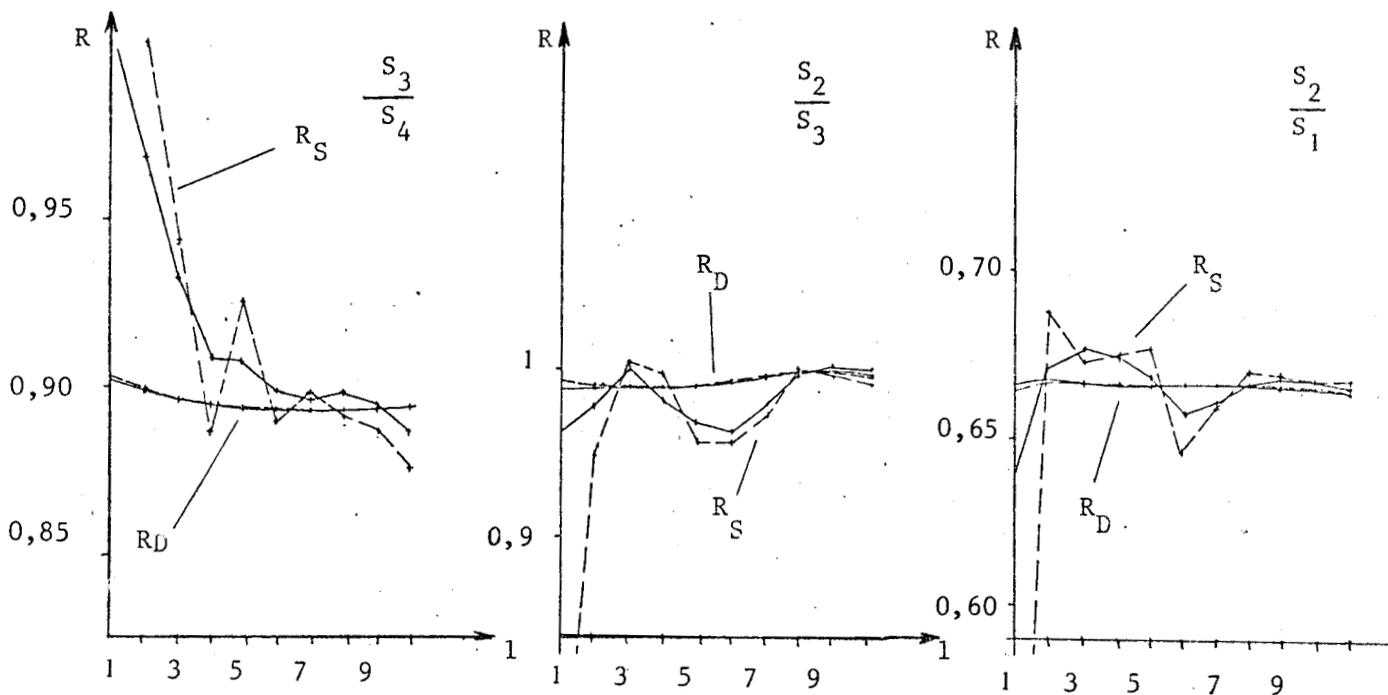
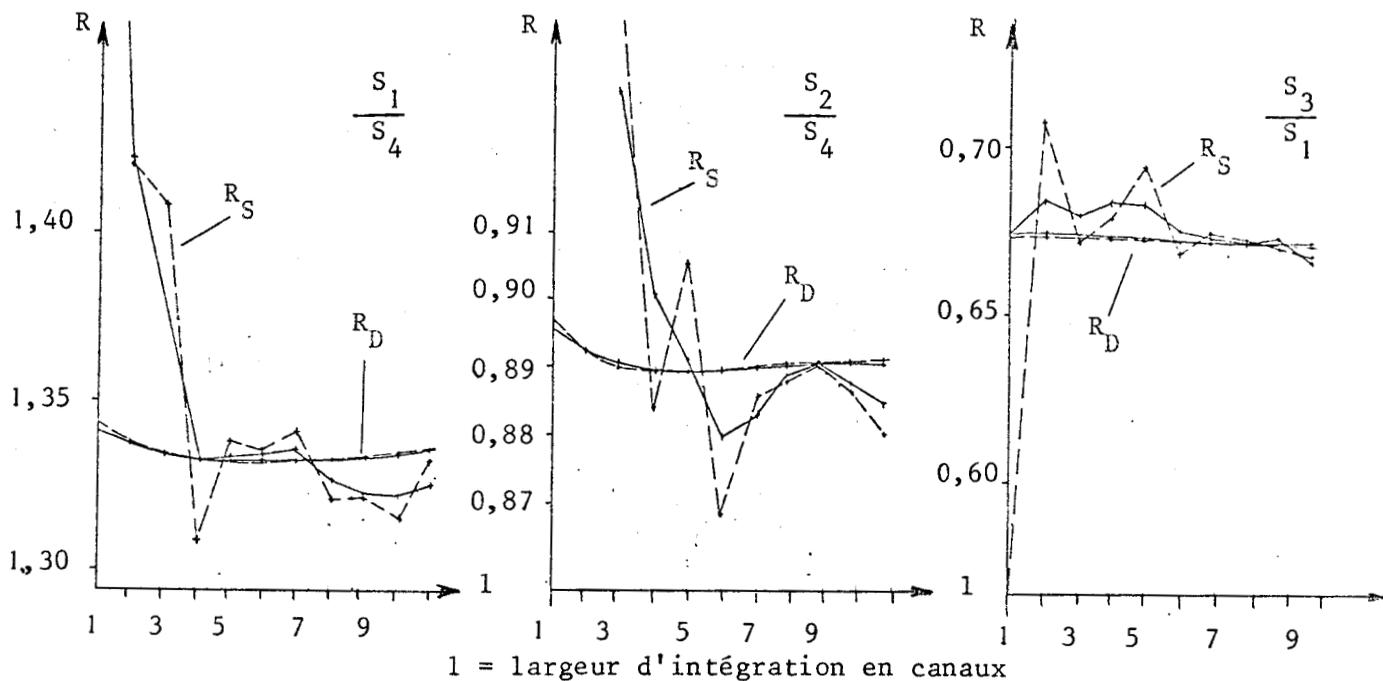
Deux essais ont été effectués :

- l'un sur le photopic de 1114 KeV du  $^{65}\text{Zn}$  ( $s = 3,8$  canaux) perturbé par le fond Compton du  $^{24}\text{Na}$  "accidenté" dans cette bande d'énergie (fig.III.17 a)

- l'autre sur le photopic de 511 KeV du  $^{65}\text{Zn}$  ( $s = 2,6$  canaux), mesuré en présence d'un fond Compton de  $^{59}\text{Fe}$ , relativement monotone (fig.III.17 b). Il faut remarquer que l'aire du trapèze soustrait est constituée en grande partie par le fond Compton du photopic précédent.

Paramètre  $s$  du pic = 3,8 canaux

Spectres  $S_1$  à  $S_4$



courbe pointillée : spectres originaux

courbe continue : spectres ayant subi un lissage

Figure III.16

Variation des rapports  $R_D$  et  $R_S$  en fonction de la largeur d'intégration  $l$ , pour le pic 1114 KeV de quatre spectres de  $^{65}\text{Zn}$ .



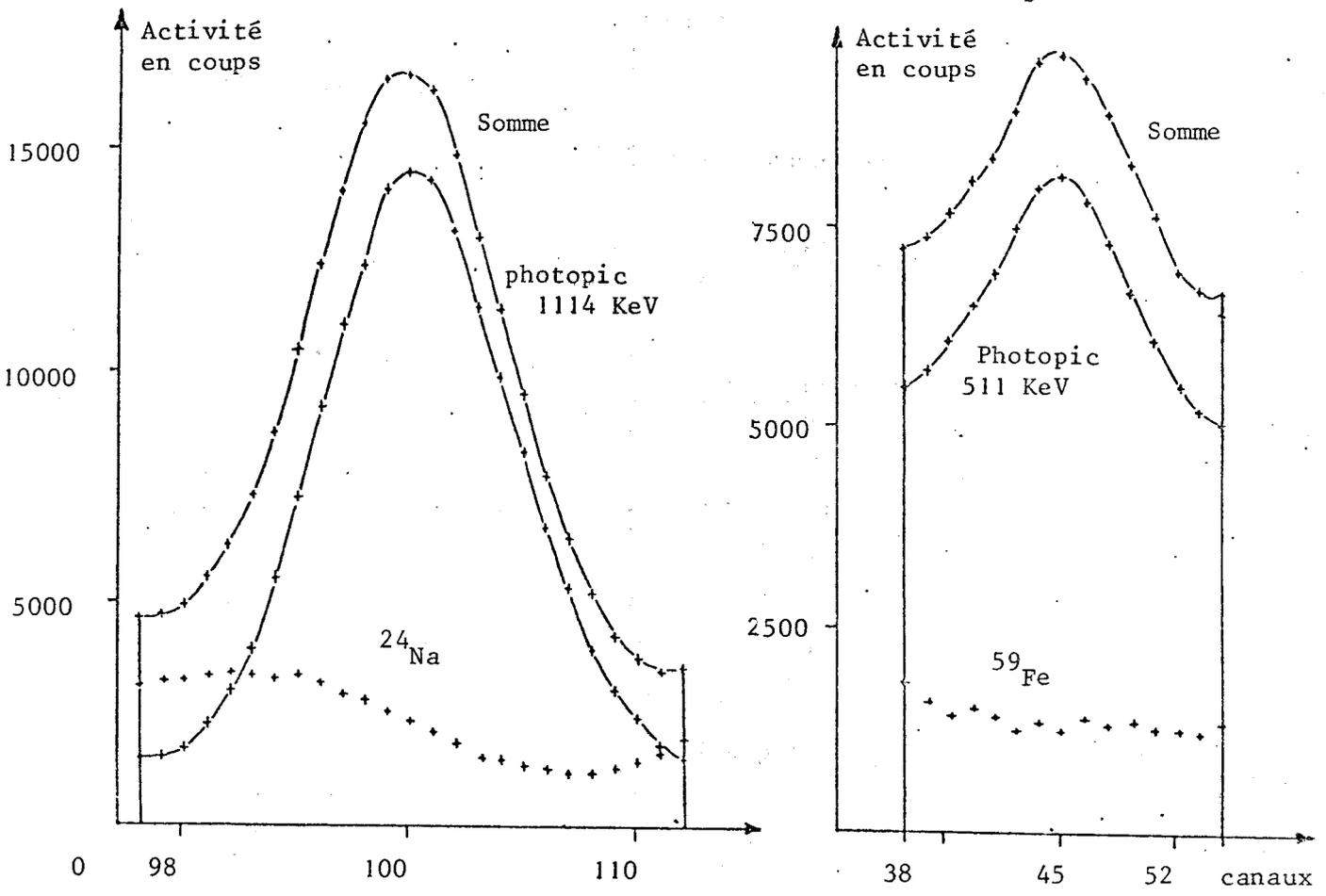


Figure III.17  
Photopics du  $^{65}\text{Zn}$

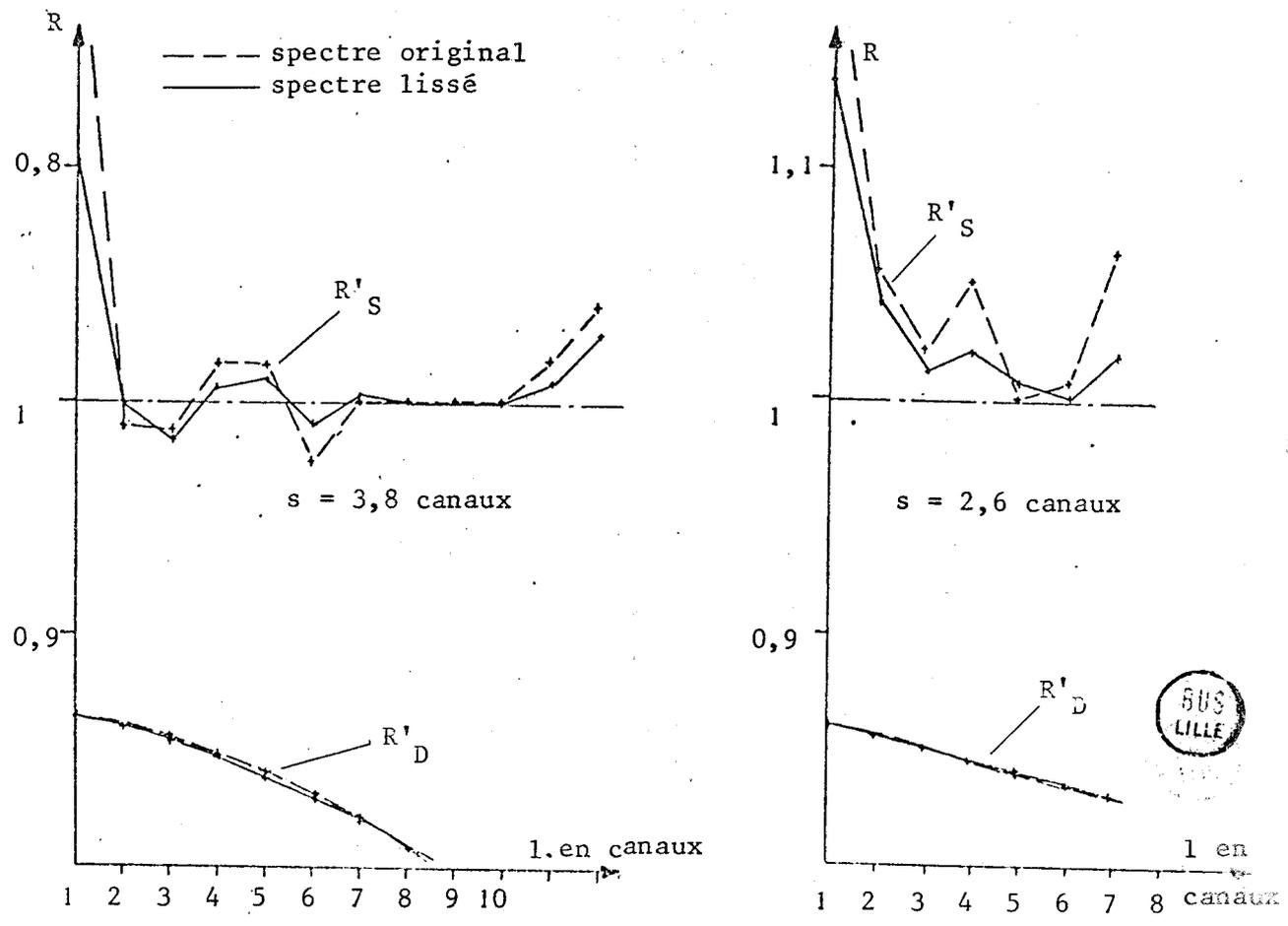


Figure III.18  
Variation des rapports  $R'_D$  et  $R'_S$  en fonction de  $l$



Nous avons mesuré les surfaces D et SURF de ces pics et calculé les rapports :

$$R'_D = \frac{\text{Aire D du photopic pur}}{\text{Aire D du photopic perturbé}}$$

$$R'_S = \frac{\text{Aire S du photopic pur}}{\text{Aire S du photopic perturbé}}$$

On peut constater sur la figure III.18, que  $R'_S$  est très voisin de 1 dans les deux cas pour l'écart d'intégration optimal que nous avons retenu. Le rapport  $R'_D$ , bien entendu, n'est plus du tout représentatif du rapport des activités réelles et ne peut servir ici à la mesure.

Nous n'avons pas étudié plus loin l'effet de l'importance relative du fond sous-jacent ainsi que l'ont fait HEYDORN et LADA (III.17). Nous pensons qu'il serait possible de cette façon d'améliorer la définition de l'écart optimal d'intégration.

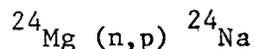
### III.5.5. APPLICATION A UN DOSAGE DE SODIUM

L'exemple d'application que nous avons choisi concerne le dosage des traces de sodium dans le magnésium de haute pureté.

#### III.5.5.1. Conditions opératoires

Le radioisotope utilisé est le  $^{24}\text{Na}$  de 15 heures de période. Cet isotope possède une excellente section efficace et constitue un des éléments les plus sensibles en analyse par activation.

Le flux d'irradiation était de  $1,1 \cdot 10^{12}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s, dans un canal éloigné du coeur de la pile EL3. Ces conditions nous permettent de négliger la réaction parasite due aux neutrons rapides ( $E > 1$  MeV)



puisque à cette valeur faible du flux le pourcentage de neutrons rapides tend vers zéro.

Nous n'avons donc pas utilisé la méthode de BOCK-WERTHMANN et SCHULZE permettant de connaître la quantité de  $^{24}\text{Na}$  due à la réaction (n,p). (III.18).

L'irradiation portait sur 0,2315 g de magnésium et 47,05 mg de NaCl étalon.

Après dilution deux sources ont été préparées :

- L'échantillon a été dissous dans 15 ml d' $\text{HNO}_3$  2 N et le volume a été amené à 30 ml dans un flacon de comptage. Le spectre a été enregistré en 30 minutes.

- L'étalon comportait 15,4  $\mu\text{g}$  de sodium dans 30 ml. Le temps de comptage était d'une minute (Figure III.19).

Le spectre du  $^{24}\text{Na}$  possède plusieurs photopics dont nous avons rassemblé les caractéristiques dans le tableau III.IV.

Photopic N°	Energie KeV	Nature	N° de canal
1	2754	$E_1$ , Emission $\gamma$ de $^{24}\text{Na}$	172
2	2243	Pic de fuite de $E_1$	141
3	1732	Pic de double fuite de $E_1$	108
4	1368	$E_2$ , Emission $\gamma$ de $^{24}\text{Na}$	86
5	511	Pic d'annihilation par création de paire à partir de $E_1$	32

TABLEAU III.IV

Photopics du  $^{24}\text{Na}$  - Pente 16 KeV/canal

Les deux pics  $E_1$  et  $E_2$  peuvent être utilisés pour déterminer l'activité. Cependant le pic  $E_2$ , bien que de grande amplitude, possède un fond sous-jacent intense pouvant contenir l'activité parasite d'autres radioéléments et le spectre de l'échantillon (fig. III.20) permet déjà directement d'identifier certains radioémetteurs  $\gamma$  dans l'échantillon.

#### III.5.5.2. Séparation chimique du sodium

Nous utilisons au laboratoire un procédé de séparation chimique du sodium par fixation sur  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  hydraté en milieu HCl 6 N. Les détails de ce procédé figurent en annexe. Signalons cependant que le rendement de la séparation est extrêmement élevé si bien qu'il est inutile dans ce cas

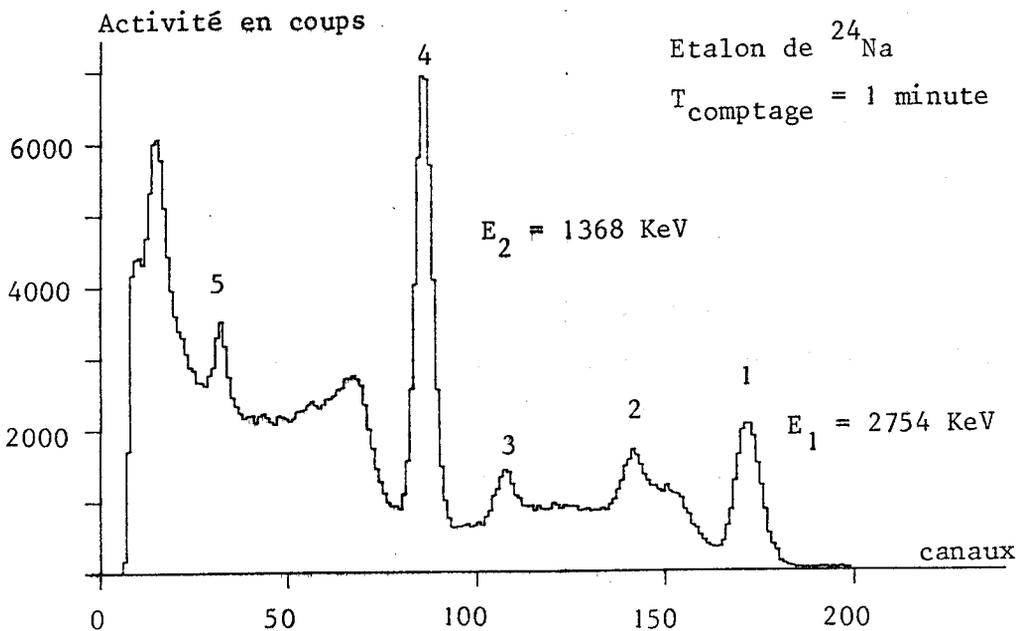


Figure III.19

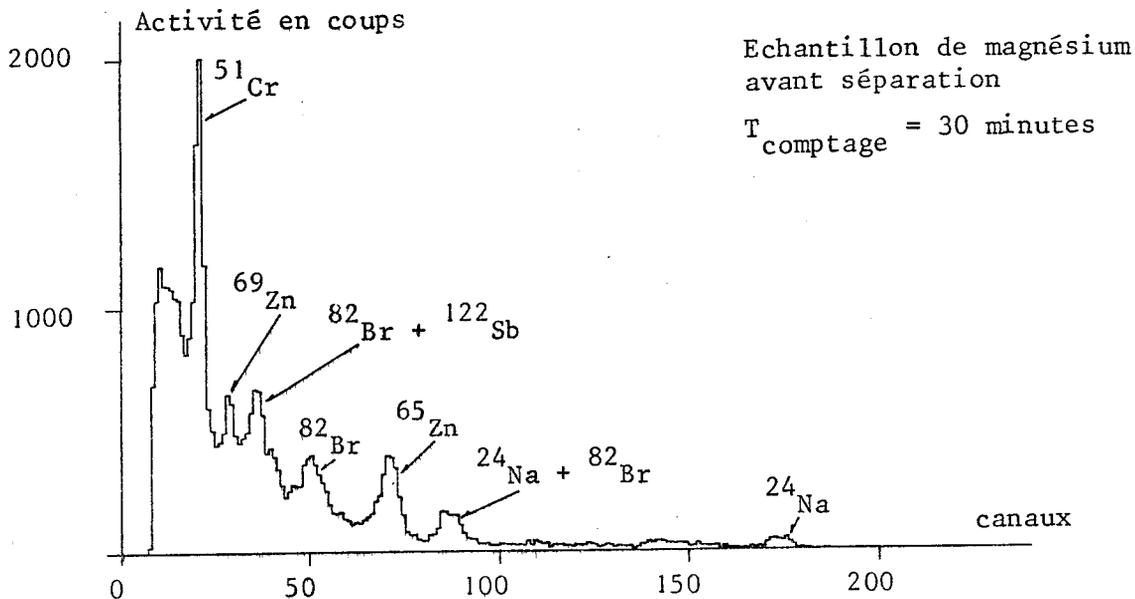


Figure III.20

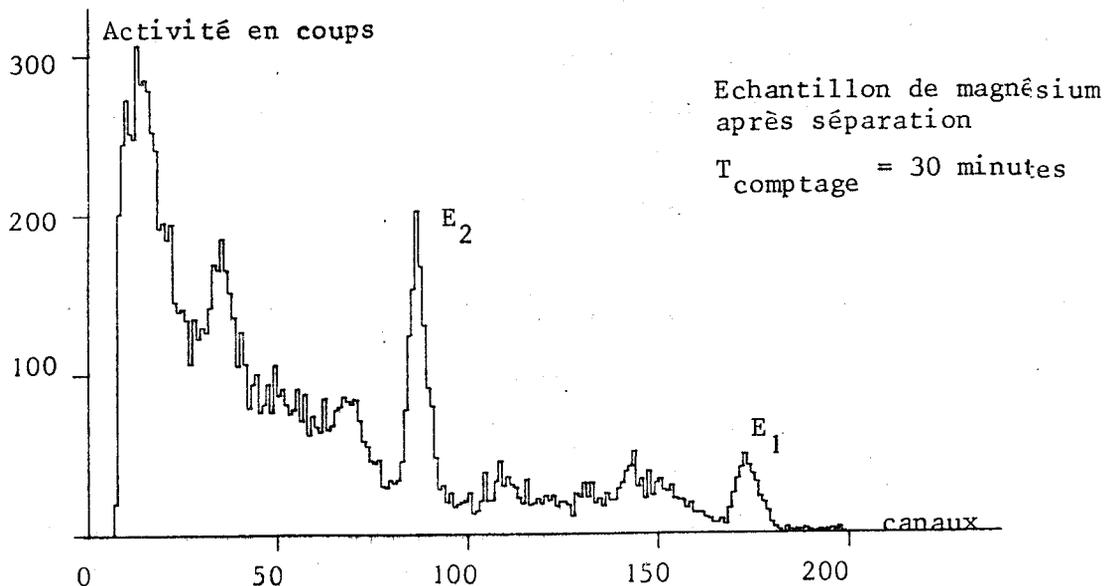


Figure III.21



d'utiliser un sel de sodium entraîneur du  $^{24}\text{Na}$ . Le milieu HCl 6 N a été obtenu en effectuant les dilutions avec de l'HCl concentré. Cette séparation a été effectuée sur l'échantillon et l'étalon et la figure III.21 représente le spectre du magnésium après cette opération.

Il s'agit ici de comptage du fixateur solide. La géométrie de comptage est différente de celle des mesures précédentes et le coefficient de comptage est  $K = 1,18$ . Nous n'avons pas représenté le spectre de l'étalon après séparation qui est tout à fait homothétique à la figure III.18.

### III.5.5.3. Comparaison des résultats.

Pour expérimenter notre sous-programme AFLEX nous avons comparé les résultats obtenus par les surfaces des pics  $E_1$  et  $E_2$

- d'une part sur les spectres originaux
- d'autre part sur les spectres mesurés après séparation chimique.

L'exécution du sous-programme a été précédée d'un lissage.

Les valeurs des surfaces, des erreurs relatives ( $\alpha = 95 \%$ ) et des facteurs R, P et Q sont rassemblées dans les tableaux III.V et III.VII. Les concentrations, ramenées en ng/g de magnésium, figurent dans les tableaux III.VI et III.VIII. Elles sont de plus, graphiquement représentées sur la figure III.22.

Le tableau III.IX contient les renseignements spectrométriques calculés par AFLEX et relatifs aux photopics  $E_1$  et  $E_2$



	D cps	T cps	S cps	$e_D$ en %	$e_S$ en %	R	P	Q
Echantillon avant séparation en coups en 30 minutes	749	259	523	7,5	18,0	0,331	0,06	1,98
Etalon Na avant séparation en coups en 1 minute	17421	5182	12240	1,5	3,8	0,297	$9 \cdot 10^{-5}$	2,14
Echantillon après séparation en coups en 30 minutes	798	294	537	7,2	18,6	0,354	0,06	2,07
Etalon après séparation en coups en 1 minute	20618	6210	14410	1,4	3,6	0,301	$8 \cdot 10^{-5}$	2,16

TABLEAU III.V

Dosage du sodium par le photopic de 2754 KeV

Largeur d'intégration L = 15 canaux - Mouvement propre = 33 coups en 30 minutes

	Dosage par D	erreur %	Dosage par S	erreur %
Avant séparation	95 ± 7	7,6	95 ± 17	18,4
Après séparation	86 ± 7	7,3	83 ± 15	18,9

TABLEAU III.VI

Concentration en Na ng/g de magnésium (ppb)

	D cps	T cps	S cps	e <sub>D</sub> en %	e <sub>S</sub> en %	R	P	Q
Echantillon avant séparation en coups en 30 minutes	2326	1353	1288	4,6	15,3	0,512	0,245	2,30
Etalon Na avant séparation en coups en 1 minute	42430	14041	28399	0,9	2,4	0,331	4.10 <sup>-4</sup>	2,05
Echantillon après séparation en coups en 30 minutes	2051	902	1464	5,0	11,5	0,381	0,215	1,87
Etalon Na après séparation en coups en 1 minute	49970	16467	33513	0,9	2,2	0,329	3.10 <sup>-4</sup>	2,04

TABLEAU III.VII

Dosage du sodium par le photopic de 1368 KeV

Largeur d'intégration L = 11 canaux - Mouvement propre = 315 coups en 30 minutes

	Dosage par D	erreur %	Dosage par S	erreur %
Avant séparation	122 ± 6	4,7	100 ± 15	15,5
Après séparation	91 ± 5	5	97 ± 11	11,7

TABLEAU III.VIII

Concentration de Na ng/g de magnésium



PHOTOPIC 2754 KeV

	Point d'inflexion XI <sub>1</sub>	Point d'inflexion XI <sub>2</sub>	Paramètres	Sommet SF	Canal central	Largeur d'intégration
Echantillon avant séparation	169,85	176,71	3,43	173,17	173	7
Etalon avant séparation	168,05	174,78	3,37	171,39	171	7
Echantillon après séparation	168,91	175,83	3,46	172,26	172	7
Etalon après séparation	168,52	175,35	3,41	171,89	172	7

PHOTOPIC 1368 KeV

	Point d'inflexion XI <sub>1</sub>	Point d'inflexion XI <sub>2</sub>	Paramètres	Sommet SF	Canal central	Largeur d'intégration
Echantillon avant séparation	83,13	89,48	3,17	86,31	86	5
Etalon avant séparation	83,17	87,88	2,36	85,51	86	5
Echantillon après séparation	83,66	88,45	2,39	86,07	86	5
Etalon après séparation	83,41	88,11	2,35	85,75	86	5

Nombres exprimés en canaux

TABLEAU III.IX

Caractéristiques spectrométriques des photopics E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> calculés par AFLIX



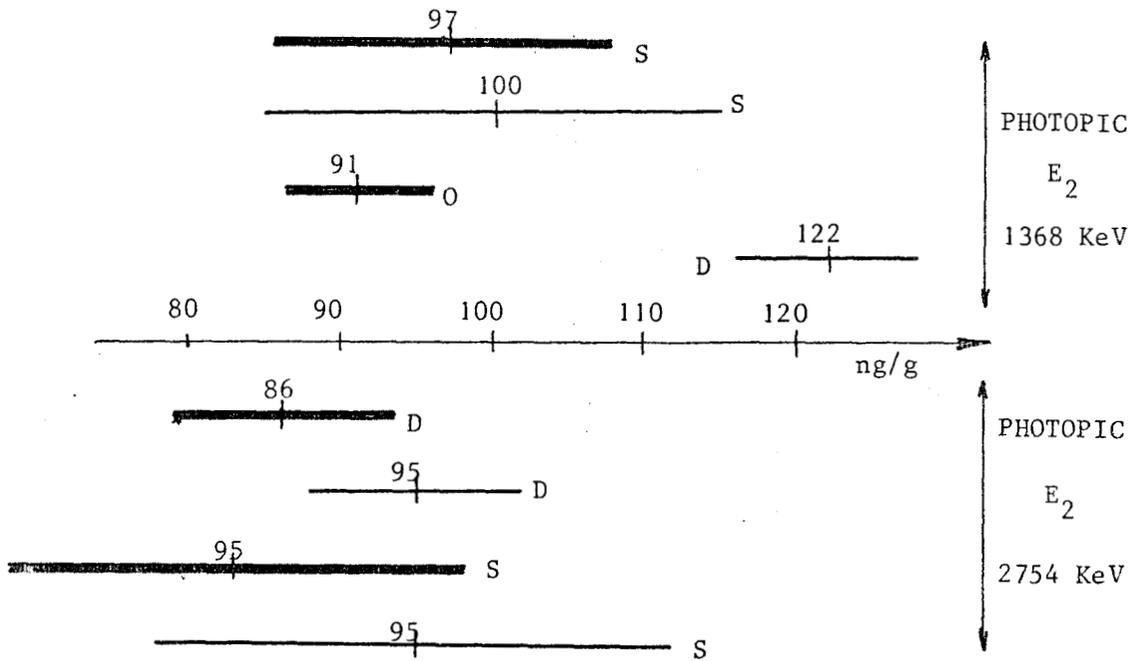


Figure III.22

Résultats des dosages du  $^{24}\text{Na}$  en ppb  
 en trait large, résultats obtenus après séparation chimique

• Dans le cas du photopic  $E_1$  l'activité parasite est négligeable du fait de l'énergie très élevée de l'émission. A priori la surface totale D est la plus précise et la plus fiable. Les résultats obtenus par D et S se recourent sensiblement même sans séparation chimique.

• Dans le cas du dosage par le photopic  $E_2$ , la présence d'une activité parasite est certaine. Après séparation chimique les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux du photopic "pur"  $E_1$ .

Par contre, ici, l'emploi de la surface S aurait dû permettre une mesure convenable en l'absence de séparation chimique.

Cependant il s'est avéré dans la suite de l'analyse que le pic situé au canal 86 dans l'échantillon, outre l'émission  $E_2$  du sodium, contenait plusieurs raies  $\gamma$  du  $^{82}\text{Br}$ , d'énergie voisine. Ceci conduisait à un élargissement du photopic que le calcul du paramètre s met en évidence ( $s = 3,17$  comparé aux autres valeurs du paramètre s). Finalement la valeur de 90 ng/g semble la plus vraisemblable.

III.5.5.4. Détection limite - Comparaison avec l'absorption atomique

Dans les essais précédents nous avons mesuré le sodium présent dans 0,2315 g de magnésium soit environ 22 ng de  $^{24}\text{Na}$ .

La limite de détection calculée, en valeur absolue, à partir des conditions utilisées est de 1 ng. Nos conditions de préparations de l'échantillon ne permettant pas de dissoudre plus de magnésium, la limite de détection relative est donc d'environ 4 ppb.

La valeur que nous avons trouvée, dans des ouvrages techniques, à propos de l'absorption atomique avec four, est de 0,8 ng/ml. On voit que les impératifs de dissolution de l'échantillon ne permettraient pas d'obtenir un seuil de détection comparable à celui de l'analyse par activation. De plus l'effet de la matrice conduirait probablement à une élévation de ce seuil. Enfin, les mesures que nous avons décrites ont été réalisées 60 heures après sortie de pile. Pratiquement nous aurions pu les effectuer au bout de 30 h et, en tenant compte de l'effet de la décroissance, la limite de détection aurait atteint alors 0,2 ng soit 0,8 ppb.

\*\*\*\*\*

NA24 ETALON NA PCL 6N.. GTL. #N0 65#

\*\*\*\*\*

SOMMET FOURNI= CANAL 172  
SOMMET TROUVE= CANAL 171  
X1= 168.050 X2= 174.782 SIGMA= 3.366 LMH= 7.927  
SOMMET XG= 171.416 SOMMET XF= 171.387  
PENTE B= -4.6 CPS / CANAL YO= 1781  
PAS DE VALLEE DRØITE...  
LA VALEUR SYMETRIQUE DE IV1 EST RETENUE POUR IV2.  
NV= 0 IV1= 163 IV2= 179  
ECART D'INTEGRATION= 7 CANAUX CANAL CENTRAL= 171

\*\*\*\*\*

SURFACE TOTALE= 17420.7 SIGMA D= 132.0 DD/D= 1.49%  
SURFACE TRAPEZE= 5181.7 SIGMA T= 197.1 DT/T= 7.46%  
SURFACE FINALE= S=A-T= 12240.1 SIGMA S= 237.2 DS/S= 3.80%  
MP= 1.1  
RAPPØRT T/D= .297  
RAPPØRT B/S= .0001  
FACTEUR 0= 2.142  
?0,  
\*STØP\* 0  
IN STEP 03. COMMAND TERMINATED

Figure III.23

Exemple d'édition des résultats

*Bibliographie du Chapitre III*

- III.1. A. GIERL et F. LUX, *Contribution to the use of Data Processing to establish instrumental multi elements. Activation Analysis as a Routine Method : Modern Trends in Activation Analysis, Saclay 1972.*
- III.2. G. BROUWER et J.A.J. JANSEN, *Analytical chemistry, vol. 45, n° 13, 1973, p. 2239.*
- III.3. M.A. MARISCOTTI, *Nuclear Instruments and methods, 50 (1966), 309-320.*
- III.4. R.G. HELMER et D.H. GIPSON, *Nuclear Instruments and Methods, 57, (1967) 46-57.*
- III.5. I.A. SUAVIC et S.P. BINGULAC, *Nuclear Instruments and Methods, 84, (1970), 261-268.*
- III.6. J.J. STEYN et M. REIER, *Journal of Radioanalytical chemistry, vol. 15, (1973) 669.*
- III.7. E. JUNOD, *Rapport C.E.A. R 3955.*
- III.8. E. JUNOD, *Journal of Radioanalytical Chemistry, vol. 15, (1973) p. 647.*
- III.9. D.F. COVELL, *Analytical Chemistry, vol. 31, (1959) 1785.*
- III.10. S. STERLINSKI, *Acta Physica Polonica, vol. 25-1, (1969) p. 11.*
- III.11. P. QUITTNER, *Analytical Chemistry, vol. 41, (1969), 1504.*
- III.12. S. STERLINSKI, *Analytical Chemistry, vol. 42, (1970) 151.*
- III.13. P.A. BAEDEKER, *Analytical Chemistry, vol. 43, (1971) p. 405.*
- III.14. R.G. HELMER, R.L. HEATH, M. PUTNAM, D.H. GIPSON, *Nuclear Instruments and Methods, 57, (1967) 46-57.*
- III.15. H.P. YULE et H. ROOK, *Journal of Radioanalytical Chemistry, vol. 39, (1977) 255.*
- III.16. P. QUITTNER et R.E. WAINERDI, *Atomic Energie Revue, vol. 8, (1970), p. 361.*
- III.17. K. HEYDORN et W. LADA, *Analytical Chemistry, vol. 44, (1972), p. 2313.*
- III.18. W. BOCK-WERTHMANN et SCHULZE, *Modern Trends in Activation Analysis College Station TEXAS (1961).*

## CHAPITRE IV

ANALYSE QUANTITATIVE DES COMPOSANTS D'UN SPECTRE COMPLEXE

#### IV.1. - SPECTRES COMPLEXES

Nous allons considérer le cas des spectres complexes dans lesquels on ne peut mener à bien l'analyse quantitative du mélange par mesure de l'activité de chacun des composants à l'aide de la surface des photopics principaux.

Pour déterminer l'abondance des composants on utilise alors une méthode numérique de résolution par moindres carrés appliquée à l'ensemble des points du spectre. De nombreux auteurs ont employé cette méthode dans des programmes de traitements spectrométriques (IV.1 à IV.11 ). Nous nous contenterons d'en rappeler dès maintenant le principe.

#### IV.2. - METHODE DE RESOLUTION PAR MOINDRES CARRÉS

##### IV.2.1. PRINCIPE DE LA METHODE

Soit un spectre complexe Y, constitué du mélange des étalons  $A^1$ ,  $A^2$ , ...  $A^m$ . On suppose que tous les composants du mélange sont connus. Dans un premier temps on suppose également que ces étalons ne présentent aucune erreur et qu'aucun phénomène de dérive de l'échelle d'énergie ne s'est produit.

De cette façon, il n'existe pas d'erreur systématique, seule subsiste l'erreur statistique de comptage sur le contenu de chaque canal du spectre complexe Y.

Dans ces conditions, on peut écrire pour le canal i (i variant de 1 à n) :

$$e_i = y_i - y_i^* \quad (1)$$

les résidus  $e_i$  représentent le terme d'erreur sur chaque canal et les  $y_i$  les contenus de chaque canal du complexe estimé Y .

$$y_i^* = \sum_{j=1}^m x_j \cdot a_i^j \quad (2)$$

où  $x_j$  représente l'abondance du  $j^{\text{ème}}$  étalon dans le mélange. Ceci conduit à un système d'équations linéaires surabondant ( $n \gg m$ ) de  $n$  équations à  $m$  inconnues qui sont les  $x_j$ .

Le principe de résolution par moindres carrés permet d'obtenir la meilleure estimation des  $x_j$  ; pour cela, on minimise la quantité :

$$S = \sum_{i=1}^n \frac{e_i^2}{\text{VAR}(e_i)} \quad (3)$$

soit :

$$S = \sum_{i=1}^n p_i (y_i - \sum_{j=1}^m x_j a_i^j)^2 \quad (4)$$

avec :

$$p_i = \frac{1}{\text{VAR}(e_i)}$$

$p_i$  est un terme dit de "pondération" du système d'équations. Dans le cas simple que nous nous sommes fixé, (1) permet d'écrire :

$$\text{VAR}(e_i) = \text{VAR}(y_i) = y_i$$

et

$$p_i = \frac{1}{y_i}$$

Pour minimiser  $S$ , on écrit :

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} = -2 \left[ \sum_{i=1}^n p_i (y_i - \sum_{j=1}^m x_j a_i^j) a_i^j \right]$$

$$= -2 \left[ \underbrace{\sum_{i=1}^n p_i y_i a_i^j}_{A^t P Y} - \underbrace{\sum_{i=1}^n (p_i a_i^j \sum_{j=1}^m x_j a_i^j)}_{A^t P A X} \right] = 0 \quad (5)$$

On identifie

$A^t P Y$

et

$A^t P A X$

En notation matricielle, on a donc la relation :

$$A^t P Y = A^t P A X \quad (6)$$

avec :

A matrice (n, m) des étalons,  $A^t$  sa transposée

Y vecteur (n) du spectre complexe

P matrice diagonale (n, n) de pondération

X vecteur (m), solution, contenant les  $x_j$  cherchés

On a finalement :

$$X = (A^t P A)^{-1} A^t P Y \quad (7)$$

#### IV.2.2. ERREURS SUR LES RESULTATS - TESTS DE VALIDITE

A partir de la quantité minimisée en (3) on a :

$$\chi^2 = \frac{S}{n - m} = \frac{1}{(n - m)} \sum_{i=1}^n \frac{e_i^2}{\text{VAR}(e_i)} \quad (8)$$

qui est le résidu quadratique moyen normalisé.

Cette grandeur  $\chi^2$  est couramment utilisée comme critère pour juger du bon ajustement effectué et donc de la crédibilité de la solution. En présence d'erreurs purement statistiques,  $\chi^2$  doit tendre vers 1 (IV.11 et IV.12).

D'autre part, en posant :

$$D = (A^t P A) \quad (9)$$

on calcule :

$$C = \chi^2 D^{-1} \quad (10)$$

Les termes latéraux de la matrice C sont dits de covariance des étalons. Ils doivent être les plus petits possibles si l'hypothèse d'indépendance des variables est respectée.

Les termes diagonaux permettent eux de calculer la variance des  $x_j$  donc l'écart type des résultats (IV.13 à IV.15).

$$\sigma_{x_j} = \sqrt{C_{jj}} \quad (11)$$

#### IV.2.3. COURBE DES RESIDUS

L'examen de la courbe des résidus  $e_i$  permet également de juger de la valeur de l'estimation.

En effet, les hypothèses de départ sont fondées sur le fait que l'erreur statistique est seule responsable de la dispersion des résidus. Il est donc très utile de pouvoir contrôler visuellement l'allure de cette courbe d'autant plus qu'une valeur relativement élevée du  $\chi^2$  ne renseigne pas sur l'origine de l'anomalie ou de l'erreur éventuelle (IV.13).

L'absence d'une dispersion aléatoire de part et d'autre de zéro est la preuve de l'existence d'une erreur systématique dans les données, erreur qui peut provenir avant tout de deux causes :

- la présence d'un élément dans le mélange dont l'étalon ne figure pas dans la matrice A.
- l'existence d'une dérive de l'échelle d'énergie qui se traduit par un léger décalage de chaque point du spectre complexe.

L'ampleur de la dispersion des résidus varie avec l'intensité du spectre complexe pour chaque canal. Pour cette raison, il est plus intéressant de tracer la courbe des résidus normalisés  $h_i$ , c'est-à-dire tenant compte de la variance de chaque canal, soit :

$$h_i = \frac{e_i}{\sigma_{e_i}} = \frac{e_i}{\sqrt{\text{VAR}(e_i)}} = e_i \sqrt{p_i} \quad (12)$$

Lorsque, lors d'un ajustement, les hypothèses de la méthode sont respectées, la moyenne  $\bar{h}$  des  $h_i$  tend vers 0 et l'écart type  $\sigma_h$  doit tendre vers 1.

#### IV.2.4. VARIANCE DES SPECTRES ETALONS : CALCUL DES COEFFICIENTS DE PONDERATION

La plupart des systèmes proposés utilisent une matrice de pondération en  $1/y_i$  qui n'est qu'une estimation approximative du terme  $1/\text{VAR}(e_i)$ , et qui suppose que la variance des écarts types ne provient que de celle des  $y_i$ .

Nous avons précisé ce terme de pondération en tenant compte de la variance des étalons  $A^j$  (IV.16) et de l'effet de la soustraction du mouvement

propre, B, sur les spectres Y et A<sup>j</sup> dans le calcul de VAR(e<sub>i</sub>). En effet, on a :

$$e_i = y_i - \sum_{j=1}^m x_j a_i^j \quad (1) \text{ et } (2)$$

et

$$\text{VAR}(e_i) = \text{VAR}(y_i) + \sum_{j=1}^m x_j^2 \text{VAR}(a_i^j) \quad (13)$$

En tenant compte du mouvement propre :

$$y_i = y_i' - \frac{t_Y}{t_B} b_i \quad (14)$$

et

$$a_i^j = (a_i^j)' - \frac{t_{A^j}}{t_B} b_i \quad (15)$$

avec

y<sub>i</sub>' comptage brut du spectre Y dans le canal i

(a<sub>i</sub><sup>j</sup>)' comptage brut du spectre étalon A<sup>j</sup> dans le canal i

b<sub>i</sub> mouvement propre dans le canal i

t<sub>Y</sub> temps de comptage du spectre Y

t<sub>A<sup>j</sup></sub> temps de comptage du spectre étalon A<sup>j</sup>

t<sub>B</sub> temps de comptage du mouvement propre B

Les variances s'écrivent, en posant :

$$\tau_Y = \frac{t_Y}{t_B} \quad \text{et} \quad \tau_j = \frac{t_{A^j}}{t_B}$$

$$\text{VAR}(y_i) = \text{VAR}(y_i') + \tau_Y^2 \text{VAR}(b_i)$$

$$\text{VAR}(y_i) = y_i' + \tau_Y^2 b_i = (y_i' + \tau_Y b_i) + \tau_Y^2 b_i$$

$$\text{VAR}(y_i) = y_i' + (\tau_Y + \tau_Y^2) b_i \quad (16)$$

de même :

$$\text{VAR}(a_i^j) = a_i^j + (\tau_j + \tau_j^2) b_i \quad (17)$$

Finalement :

$$\frac{1}{p_i} = \text{VAR}(e_i) = y_i + (\tau_Y + \tau_Y^2) b_i + \sum_{j=1}^m x_j^2 + (\tau_j + \tau_j^2) b_i \quad (18)$$

Cette expression plus exacte des facteurs de pondération  $p_i$  nécessite la connaissance des  $x_j$ .

Il faut donc procéder à une itération pour pouvoir effectuer cette pondération : on calcule d'abord le vecteur solution X avec une pondération  $1/y_i$  puis on recommence l'opération en substituant aux  $p_i$  les nouvelles valeurs obtenues par la relation (18). La fin du calcul est alors réalisée.

Nous avons vérifié qu'une seule itération était satisfaisante (cf. § IV.6.2.).

#### IV.3. - CORRECTION DE LA DERIVE DE L'ECHELLE DES ENERGIES

##### IV.3.1. DEFINITION DES PARAMETRES g ET z

Du fait des fluctuations inévitables du gain et du seuil du canal zéro de l'analyseur (Chapitre I § I.2.1.), les spectres enregistrés, même dans un intervalle de temps très court, ne sont jamais exactement "superposables" (fig.IV.1). Ces variations, souvent très faibles (inférieures à 1 canal), se traduisent cependant par la mauvaise qualité des ajustements pratiqués : le critère de  $\chi^2$  possède une valeur élevée et la courbe des résidus n'atteint jamais une dispersion aléatoire.

Il est donc indispensable d'effectuer une correction d'abscisse afin de pouvoir traiter des spectres, échantillons et étalons, que nous appellerons cohérents, c'est-à-dire possédant la même échelle d'énergie : c'est la fonction du sous programme AJUST que nous avons mis au point en reprenant les diverses méthodes utilisées par des auteurs comme JUNOD (IV.7) ou SCHONFELD et coll. (IV.6).

Le spectre  $S_2$  constituant la référence, il faut corriger l'abscisse du spectre  $S_1$  pour la faire coïncider avec celle du spectre  $S_2$ .

Une énergie E correspond au canal i dans le spectre. Après correction cette même énergie E doit correspondre au canal i'.

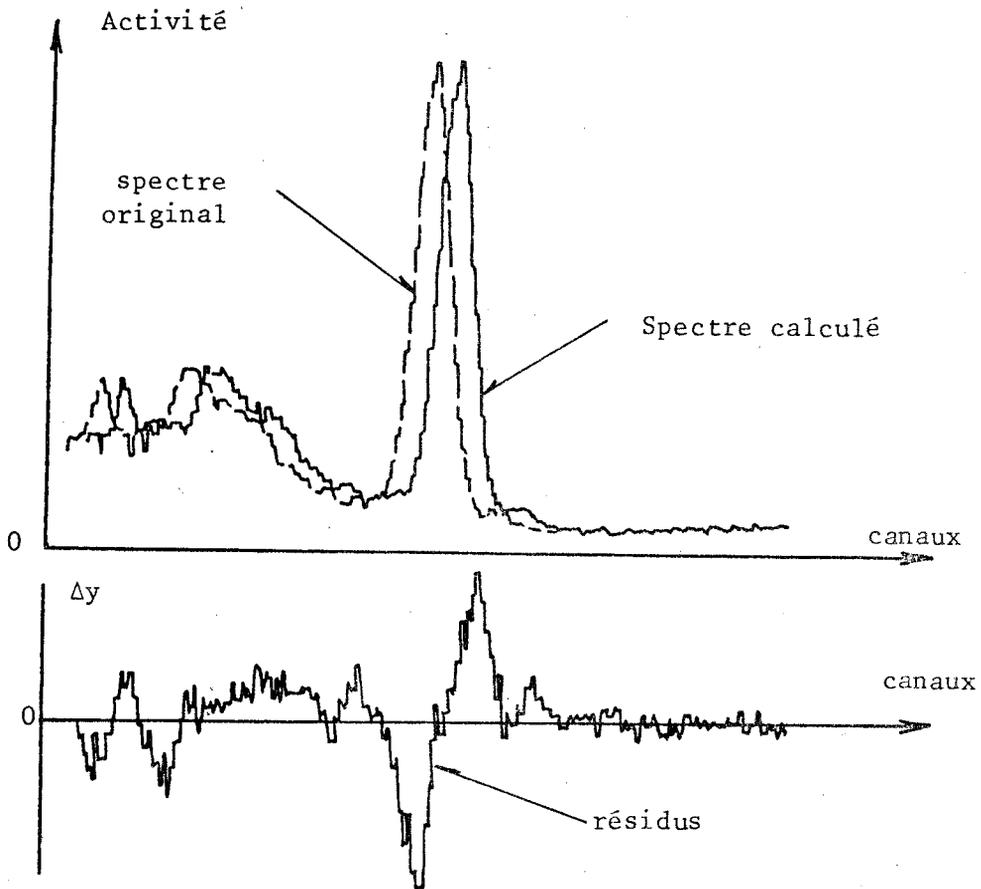


FIGURE IV.1

Effet de la dérive en énergie sur la valeur des résidus

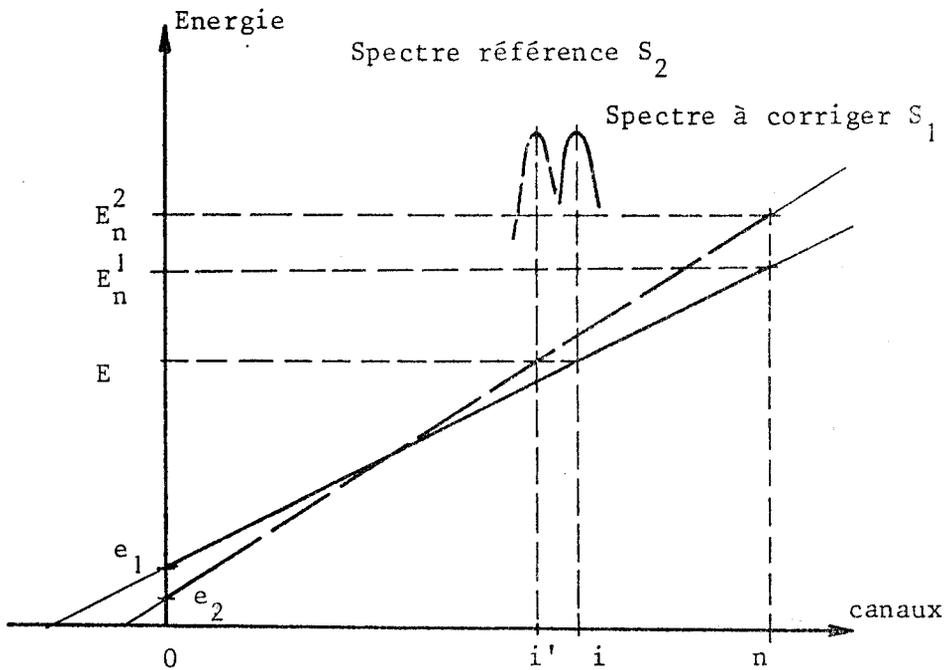


Figure IV.2

Différence de pente d'étalonnage  
entre le spectre échantillon et le spectre étalon



La relation :

$$\boxed{i' = ig + z} \quad (19)$$

relie les deux abscisses  $i$  et  $i'$ .

$g$  représente la variation relative de gain et  $z$  la variation du seuil du canal zéro entre les deux échelles d'énergie. Si l'on considère les droites d'étalonnage des 2 spectres (fig.IV.2) avec :

$$p = \text{pente d'étalonnage} = \frac{E^n - e}{n} \quad \text{en KeV/canal}$$

$e$  = seuil du canal zéro en KeV

$g$  et  $z$  s'expriment de la façon suivante :

$$g = \frac{p_1}{p_2} \quad \text{rapport des pentes d'étalonnage}$$

$$z = \frac{e_1 - e_2}{p_2} \quad \text{différence entre les seuils canal zéro exprimés en unités d'abscisse du spectre 2 (en canaux).}$$

#### IV.3.2. PRINCIPE DE CALCUL DU SPECTRE CORRIGE

On suppose que l'on connaît  $g$  et  $z$  qui doivent être appliqués au spectre  $S_1$  et fournir ainsi le spectre  $S_2$ .

On estime, par interpolation dans le spectre  $S_1$ , l'ordonnée  $y'$  ( $i'$ ) de chaque valeur entière  $i'$  des canaux du spectre  $S_2$ . Pour chaque valeur de  $i'$  on calcule l'abscisse  $u$ , non entière, dans le spectre  $S_1$  par :

$$u = \frac{i' - z}{g}$$

La figure IV.3 indique les points utilisés dans  $S_1$  pour effectuer deux interpolations paraboliques de part et d'autre de  $u$ . Ceci constitue une amélioration par rapport aux méthodes citées ci-dessus. On obtient ainsi la valeur moyenne  $\hat{y}_u$ .

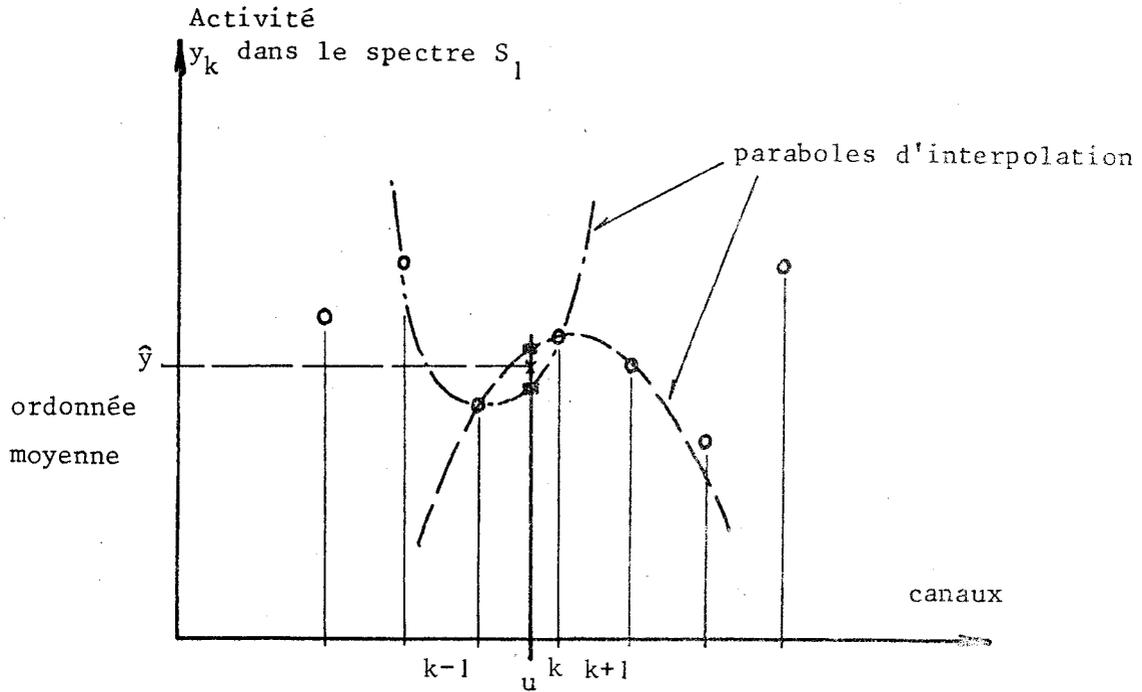


Figure IV.3

Principe de la double interpolation effectuée pour calculer  $\hat{y}_u$

Par ailleurs, il faut, qu'indépendamment des variations d'abscisse, l'activité  $IS_1$  représentée par le spectre  $S_1$  se retrouve dans le spectre  $S_2$ .

Soit :

$$IS_1 = \int_{l_1}^{l_2} y(i) di = IS_2 = \int_{l'_1}^{l'_2} y'(i') di' \quad (20)$$

les bornes  $l_1$  et  $l_2$  dans  $S_1$  correspondant, en énergie, aux bornes  $l'_1$  et  $l'_2$  dans  $S_2$ .

(19) entraîne  $di' = g di$  donc :  $IS_2 = g IS_1$

l'ordonnée finale  $y'_{i'}$ , dans le spectre  $S_2$  sera donc :

$$\boxed{y'_{i'} = \frac{\hat{y}_u}{g}} \quad (21)$$

#### IV.3.3. SOUS PROGRAMME AJUST

Pour effectuer ce travail le sous programme AJUST utilise les paramètres suivants :

- $S_1$  : Tableau du spectre d'entrée
- $S_2$  : Tableau du spectre corrigé
- $N$  : Dimension des tableaux  $S_1$  et  $S_2$
- $PS_1$  : Tableau des paramètres de  $S_1$
- $PS_2$  : Tableau des paramètres de  $S_2$
- $G$  : Variation du gain
- $Z$  : Variation du zéro

L'organigramme est représenté figure IV.4

Une fonction essentielle de AJUST, complémentaire du calcul proprement dit, consiste à déterminer les nouvelles extrémités du spectre corrigé qui peuvent ne pas correspondre avec celles du spectre d'entrée (en particulier si  $g < 1$ ) et à modifier le tableau des paramètres  $PS_2$  en conséquence.

Dans tous les cas on affecte le contenu du premier canal de  $S_2$  au premier élément du tableau  $S_2$ . Les différences de longueur des spectres se retrouveront donc toujours à l'extrémité du tableau : dans ce cas on affecte la valeur 0 aux éléments vides. Il faut remarquer que le paramètre  $N$  est la dimension des tableaux  $S_1$  et  $S_2$  et non pas le nombre de canaux des spectres.

La modification du tableau des paramètres concernent les autres éléments exprimés en canaux qui sont tous réévalués, en particulier les abscisses des photopics.

#### IV.3.4. CALCUL DES PARAMETRES $g$ ET $z$

Pour effectuer une correction de dérive il faut donc pouvoir déterminer précisément les paramètres  $g$  et  $z$ .

Diverses méthodes ont été proposées. Certaines font appel directement à une instrumentation électronique (stabilisateur de pics ou générateur d'impulsions très étroites) qui participe également à l'élimination de l'effet de dérive.

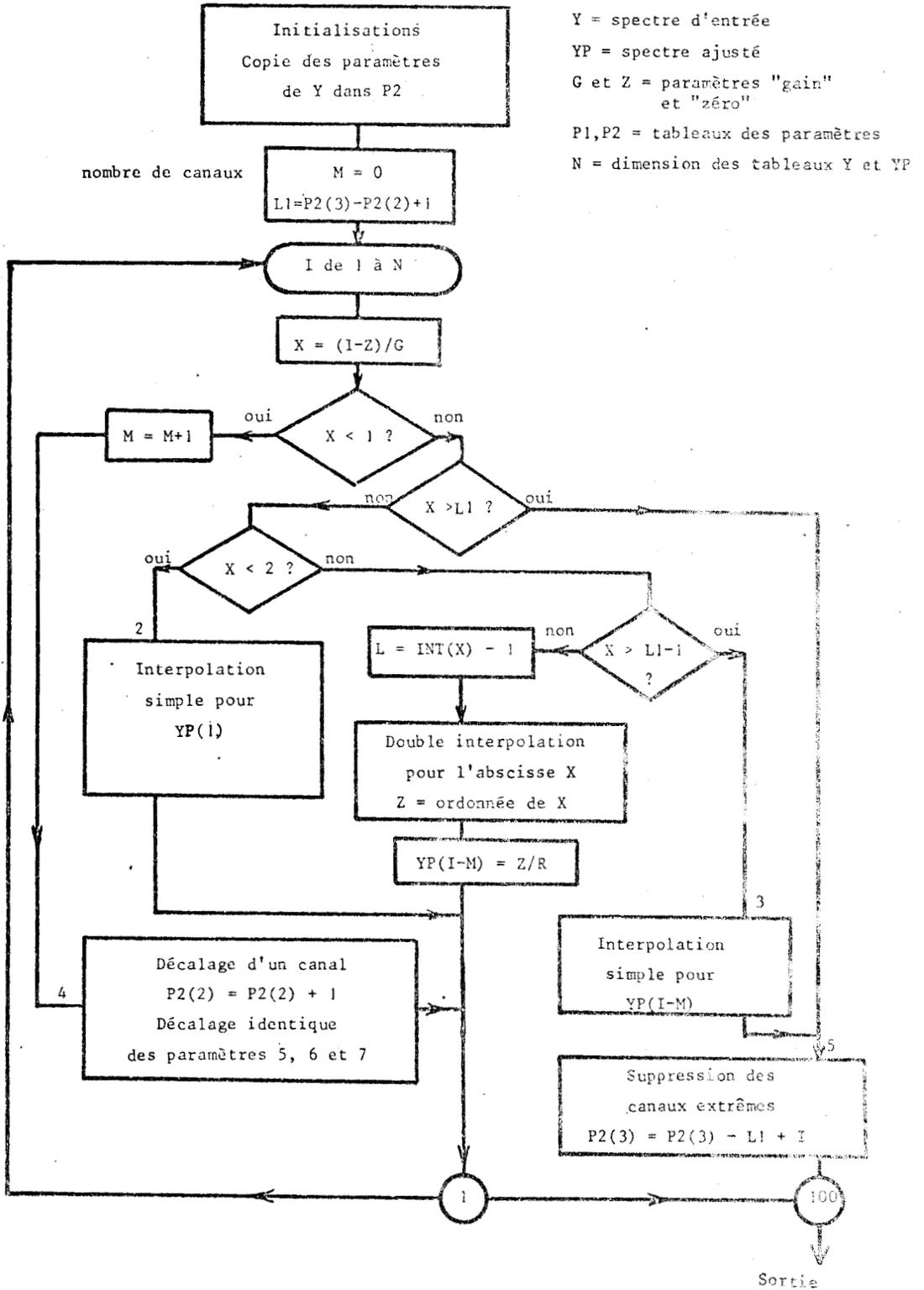


Figure IV.4  
 Sous-programme AJUST



D'autres estiment les deux paramètres  $g$  et  $z$  à partir de deux photopics dans un spectre en mesurant leur déplacement (IV.1 à 3, IV.17 et IV.19). Le problème qui se pose lorsque le spectre étalon ne contient qu'un seul photopic peut être résolu en acceptant de mesurer en même temps que l'échantillon un isotope connu fournissant le deuxième pic.

Une autre méthode consiste à considérer les paramètres  $g$  et  $z$  comme inconnus a priori et à les introduire à ce titre dans le calcul de l'ajustement par moindres carrés (IV.6, IV.7, IV.16 à IV.20). Il est évident que cette méthode fonctionne obligatoirement par itérations.

Nous avons appliqué le procédé utilisant deux photopics en expérimentant différentes améliorations. La mesure des emplacements des photopics était effectuée par le sous programme AFLEX. Lorsque la dérive est importante (plusieurs canaux) ce procédé est satisfaisant, mais il s'est révélé imprécis lorsqu'il s'agit d'affiner un résultat. De plus, dans les cas où les photopics se recouvrent ou sont même complètement masqués, ce procédé n'est plus applicable.

Par contre la dernière méthode s'est avérée finalement supérieure et c'est ce procédé que nous avons adopté.

#### IV.3.5. CORRECTION AUTOMATIQUE DE LA DERIVE PAR ITERATION

Reprenons, pour le canal  $i$  la relation qui permet d'estimer les  $a_j$  dans le spectre complexe  $Y$

$$(1) + (2) \quad y_i = \sum_{j=1}^m x_j a_i^j + e_i$$

Du fait de la dérive, dont on ignore les paramètres exacts  $g$  et  $z$ , le spectre  $Y$  devrait être remplacé, dans cette relation, par le spectre corrigé  $Y'$  obtenu au moyen du sous programme AJUST, soit :

$$Y \xrightarrow{\text{AJUST}} Y'$$

(g, z inconnus)

et l'on doit avoir :

$$y'_i = \sum_{j=1}^m x_j a_i^j + e'_i \quad (22)$$

On peut remplacer  $y_i'$  par une valeur approchée  $y_i'^*$  telle que :

$$y_i'^* = \frac{\hat{y}_t}{g}$$

où  $\hat{y}_t$  est une valeur interpolée dans le spectre Y, comme dans la relation (21). Ici l'interpolation retenue pour évaluer  $\hat{y}_t$  consiste à effectuer un développement au premier ordre de Y, supposé continu au voisinage de i (fig. IV.5).

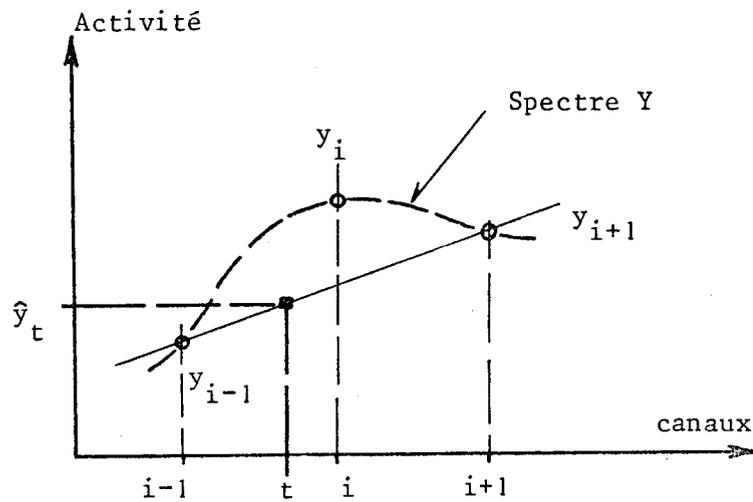


Figure IV.5

Estimation de  $y_i'^*$  à partir du spectre Y

$$\hat{y}_t = y_i + (t-i) \left(\frac{dy}{dt}\right)_i \quad (23)$$

$\left(\frac{dy}{dt}\right)_i$  est estimée numériquement par la méthode de la corde.

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_i = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2} = \Delta_i \quad (24)$$

de plus, (20) permet d'écrire :

$$(t-i) = \frac{i-z}{g} = i \frac{(1-g)}{g} - \frac{z}{g} \quad (25)$$

et on a :

$$y_i'^* = \frac{1}{g} \left[ y_i + (\Delta_i \cdot i) \cdot \frac{(1-g)}{g} - \Delta_i \cdot \frac{z}{g} \right] \quad (26)$$



On en sort finalement les inconnues :

. d'une part les paramètres de dérive :

$$g = \frac{1}{(1 - X^{(m+1)})} \quad z = \frac{X^{(m+2)}}{g} \quad (30)$$

. d'autre part les abondances des étalons :

$$x_j = \frac{X(j)}{g} \quad 1 < j < m \quad (31)$$

Les valeurs  $g$  et  $z$  estimées par ce calcul servent alors à la correction du spectre  $Y$  par le sous programme AJUST. La résolution du système est reconduite, avec ce spectre corrigé et l'itération est poursuivie jusqu'à ce qu'une valeur satisfaisante du  $\chi^2$  soit obtenue ou jusqu'à ce que les variations de  $g$  et  $z$  ne soient plus significatives.

L'interpolation utilisée dans cette estimation de  $g$  et  $z$  est simplifiée par rapport à celle du sous programme AJUST. Tout d'abord il n'est pas souhaitable d'augmenter le nombre de paramètres à calculer si l'on désire conserver une bonne précision d'ajustement. De plus le processus d'itération permet d'utiliser une telle simplification qui peut seulement être responsable d'une convergence moins rapide du système.

#### IV.4. - BIBLIOTHEQUE D'ETALONS

Dans tout ce qui a été dit précédemment nous avons supposé qu'il n'existait pas, entre les spectres étalons, de différence de pente d'étalonnage ou de position du seuil du canal zéro, c'est-à-dire que le groupe des étalons utilisés rassemblait des spectres cohérents. Ceci n'est pas le cas lorsque ces spectres sont enregistrés, même avec les plus grandes précautions instrumentales. Il est donc indispensable de procéder à une opération de calibrage afin d'obtenir, pour tous ces spectres étalons la même échelle d'énergie.

On réalise habituellement une telle bibliothèque en corrigeant les spectres deux à deux grâce à des mélanges binaires d'étalons.

Nous avons utilisé le même procédé que pour la correction de dérive d'un spectre complexe (IV.3.5.), mais en supposant que ce sont les deux étalons  $A^j$  qui sont décalés par rapport au mélange. En reprenant les mêmes notations on a :

$$y_i = x_1 a_i^{1'} + x_2 a_i^{2'} + e_i \quad (32)$$

avec :

$$A^1 \xrightarrow[\mathcal{G}_1, z_1]{\text{AJUST}} A^{1'} \quad \text{et} \quad A^2 \xrightarrow[\mathcal{G}_2, z_2]{\text{AJUST}} A^{2'}$$

Les valeurs inconnues  $a_i^{1'}$  et  $a_i^{2'}$  des spectres corrigés sont remplacées par interpolations comme dans la relation (26).

En posant  $\Delta_i^j = \frac{a_{i+1}^j - a_{i-1}^j}{2}$  pour l'étalon j

on a donc, à partir de (31) :

$$y_i = \sum_{j=1}^m \left[ \frac{1}{\mathcal{G}_j} \left( a_i^j + \Delta_i^j \left\{ i \left( \frac{1-\mathcal{G}_j}{\mathcal{G}_j} \right) - \frac{z_j}{\mathcal{G}_j} \right\} \right) \right] + \epsilon_i' \quad (33)$$

et le système linéaire à résoudre s'écrit :

$$y_i = \sum_{j=1}^m \left[ k_1^j a_i^j + k_2^j \Delta_i^j + k_3^j \Delta_i^j \right] + \epsilon_i' \quad (34)$$

avec :

$$k_1^j = \frac{x_j}{\mathcal{G}_j} ; \quad k_2^j = x_j \left( \frac{1-\mathcal{G}_j}{2\mathcal{G}_j} \right) ; \quad k_3^j = -x_j \frac{z_j}{\mathcal{G}_j}$$

Le nombre d'inconnues est de 3 m et le vecteur solution de ce système linéaire est un peu différent de celui obtenu dans le cas d'une correction de spectre complexe.

On a finalement les inconnues :

$$x_j = \frac{(k_1^j)^2}{k_1^j + k_2^j} ; \quad \mathcal{G}_j = \frac{k_1^j}{k_1^j + k_2^j} ; \quad z_j = -\frac{k_3^j}{k_1^j} \quad (35)$$

L'expérience a montré qu'il ne faut pas dépasser les mélanges binaires d'étalons. Le nombre d'inconnues augmentant très vite, la précision du résultat se dégrade rapidement et la convergence du système itératif devient très lente.

Nous avons constitué par ce moyen une petite bibliothèque d'étalons que nous avons utilisée pour nos essais et qui rassemblait les spectres de quelques étalons ( $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{42}\text{K}$ ).

#### IV.5. - SOUS PROGRAMME RESL

Ce sous-programme a pour but d'analyser un spectre complexe à partir d'un ensemble de spectres étalons qui lui sont fournis c'est-à-dire de calculer l'abondance de chacun des composants du mélange par rapport aux étalons, et l'incertitude qui s'y rattache. Outre la résolution du système linéaire le sous programme regroupe :

- La mise en ordre des données spectrométriques
- La détermination du tableau de pondération
- La correction de dérive par le sous programme AJUST

##### IV.5.1. PREPARATION DES DONNEES

Le travail préliminaire de RESL consiste à organiser les données spectrométriques :

- en procédant à des décalages en canaux tenant compte des numéros du premier canal de chaque spectre et de la valeur de seuils éventuels de manière à faire coïncider dans chaque élément de tableau des contenus de canaux correspondants.

- en ajoutant dans la matrice A les colonnes nécessaires au calcul suivant le mode de traitement choisi, (correction ou non). Les termes de ces colonnes sont ceux décrits dans la relation (28).

#### IV.5.2. RESOLUTION DU SYSTEME LINEAIRE - SOUS PROGRAMME MCP

Ce sous-programme particulier, appelé par RESL, est applicable à tout problème expérimental nécessitant ce type de calcul.

La constitution du tableau de pondération est extérieure à ce sous programme MCP utilisé pour le calcul la solution fournie par la relation (7)

$$X = (A^t P A)^{-1} A^t P Y$$

$$D = A^t P A \quad C = \chi^2 D^{-1}$$

et par la relation (11) pour le tableau DX de l'écart-type des inconnues :

$$D X_j = \sqrt{C_{jj}}$$

La principale difficulté provient de l'inversion de la matrice D. Nous avons repris la méthode d'inversion par pivots utilisée par JUNOD (IV.7). La taille relativement restreinte de cette matrice D (10 x 10) n'a pas nécessité l'utilisation d'autres méthodes.

Nous avons cependant amélioré l'encombrement total en n'utilisant qu'un seul tableau pour la matrice A et sa transposée  $A^t$  et P est réduit à un tableau à 1 dimension, à la place de la matrice diagonale apparaissant dans le calcul.

Il s'est avéré nécessaire d'utiliser des tableaux en double précision pour D, X et DX.

Outre le test de  $\chi^2$  de validité de l'ajustement, nous avons ajouté le calcul de la quantité :

$$QF = \sqrt{2 S} - \sqrt{2(n-m) - 1} \quad (36)$$

Ce test, proposé dans les ouvrages de statistique (IV.21) est un bon complément du test  $\chi^2$  en ce sens qu'il présente une grande sensibilité lorsque  $\chi^2$  vaut entre 3 et 1. De plus, on complète le calcul par l'évaluation de la valeur moyenne et de l'écart type des résidus simples et normalisés.

Nous avons eu au laboratoire l'occasion d'utiliser le sous programme MCP dans de nombreuses applications numériques souvent très éloignées de

l'analyse des spectres complexes. Nous avons pu ainsi constater que le choix des tests de validité et des grandeurs annexes calculées était satisfaisant et qu'il possédait une grande rapidité d'exécution.

#### IV.5.3. FONCTIONNEMENT DE RESL

Les paramètres d'entrée de RESL sont :

(noms des variables dans le sous programme).

A	Tableau des étalons (dimensions $N \cdot M_1$ )
Y	Tableau du spectre complexe
B	Tableau du mouvement propre
C	Tableau des résidus normalisés en sortie
X	Tableau des inconnues dimensions $M_1$
DX	Tableau des erreurs sur les $X_j$
Q	Paramètres des étalons (32,M)
PY	Paramètres du spectre complexe (32)
PB	Paramètres du mouvement propre (32)
N	Nombre de canaux des spectres
M	Nombre d'étalons
$M_1$	Nombre d'inconnues
IP	Option de pondération
IH IB	Seuils en canaux délimitant la zone à traiter
NP	Nombre de paramètres des spectres = 32

Les options possibles sont introduites de la manière suivante :

• Si  $IP < 1$  le tableau de pondération reste égal à 1. Aucune pondération n'est introduite

Si  $IP = 1$  les termes de pondération sont  $1/j_i$

Si  $IP > 1$  la pondération décrite en IV.2.4. est utilisée . Ceci nécessite au moins une itération.

• La valeur de  $M_1$  introduite est utilisée pour choisir le mode de traitement :

Si  $M_1 = M$  aucune correction de dérive n'est pratiquée

Si  $M_1 = M + 2$  la correction de dérive est effectuée sur le spectre complexe.

Si  $M_1 = 3 M$  la correction de dérive porte sur les spectres étalons. Il s'agit alors de la constitution d'un élément de la bibliothèque d'étalons.

Un point important du fonctionnement réside dans le rôle de l'opérateur.

En effet à chaque itération les résultats intermédiaires sont listés : il s'agit surtout de  $\chi^2$ ,  $\sigma_{\text{résidus}}$ , des inconnues  $X_j$  et des valeurs de  $g$  et  $z$  de la dernière correction de dérive. L'utilisateur peut ainsi juger de l'amélioration apportée et c'est lui qui décide d'interrompre ou de poursuivre les calculs.

Cette méthode, rendue possible par le système Temps Partagé, nous a permis de ne pas introduire dans le programme de tests d'arrêt qui sont difficiles à mettre au point et délicats à utiliser.

Nous avons reproduit, pour les trois modes de traitement possibles, les organigrammes simplifiés du sous-programme RESL sur les figures IV.6 à IV.8.

#### IV.6. - ESSAIS DU SOUS PROGRAMME RESL

De nombreux essais ont été pratiqués isolément sur chaque fonction du sous-programme RESL, ainsi que sur les sous programmes internés MCP et AJUST. Nous avons le plus souvent utilisé des mélanges connus de radioisotopes étalons qui présentaient des aspects spectrométriques variés : présence de plusieurs photopics, fond Compton important, spectre semblable ou dissemblable aux autres étalons etc.....



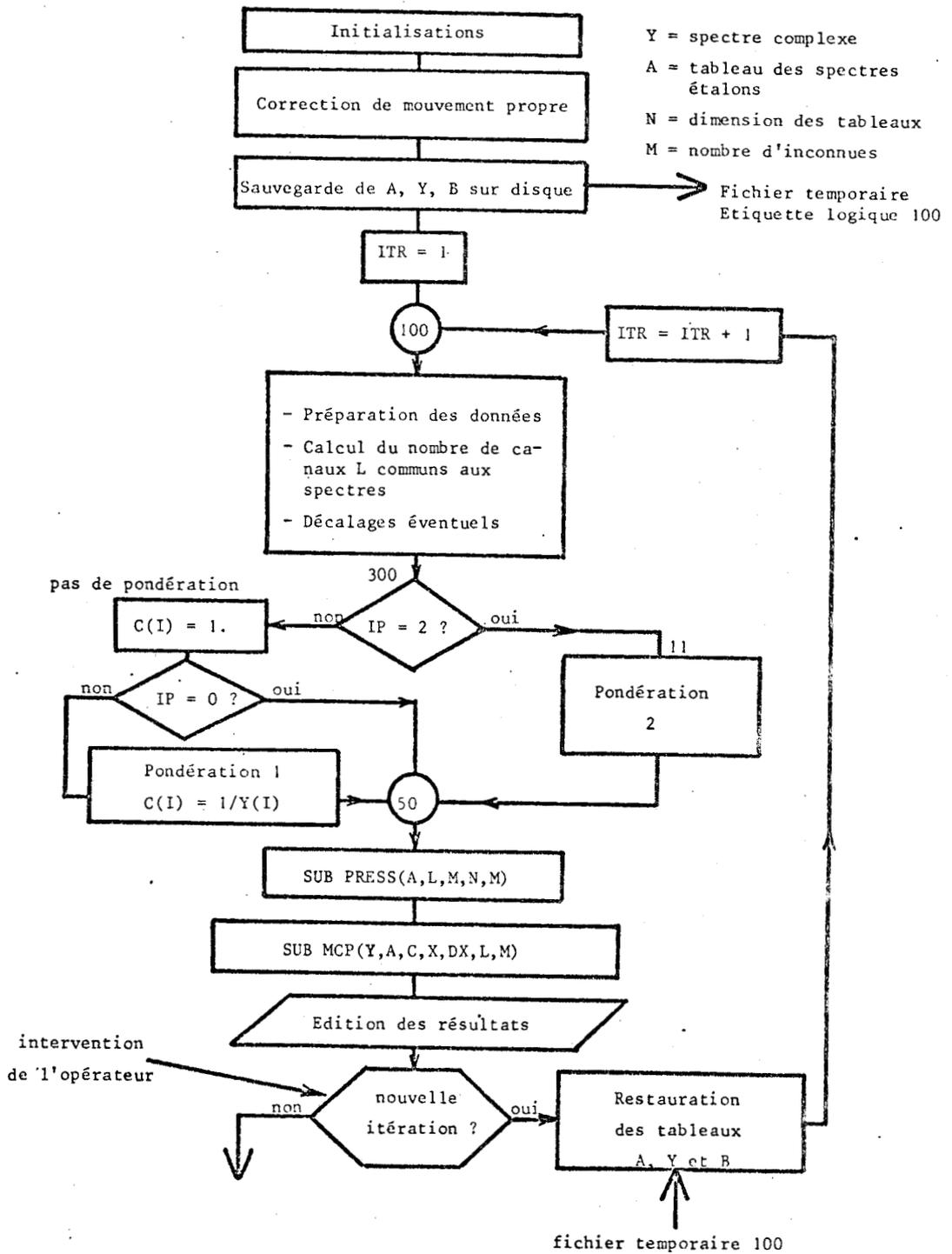


Figure IV.6  
 Sous-programme RESL  
 sans correction de dérive en énergie



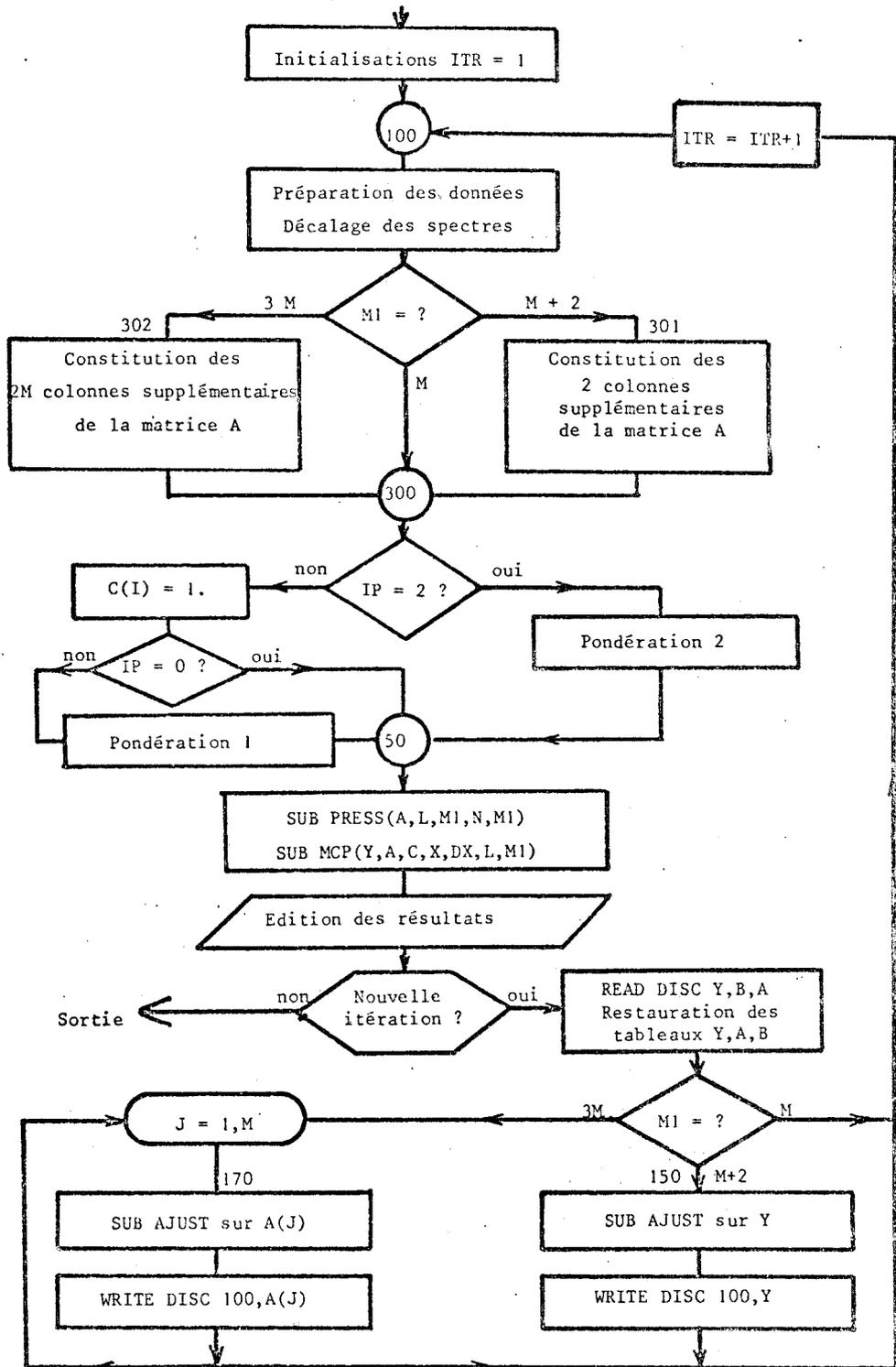
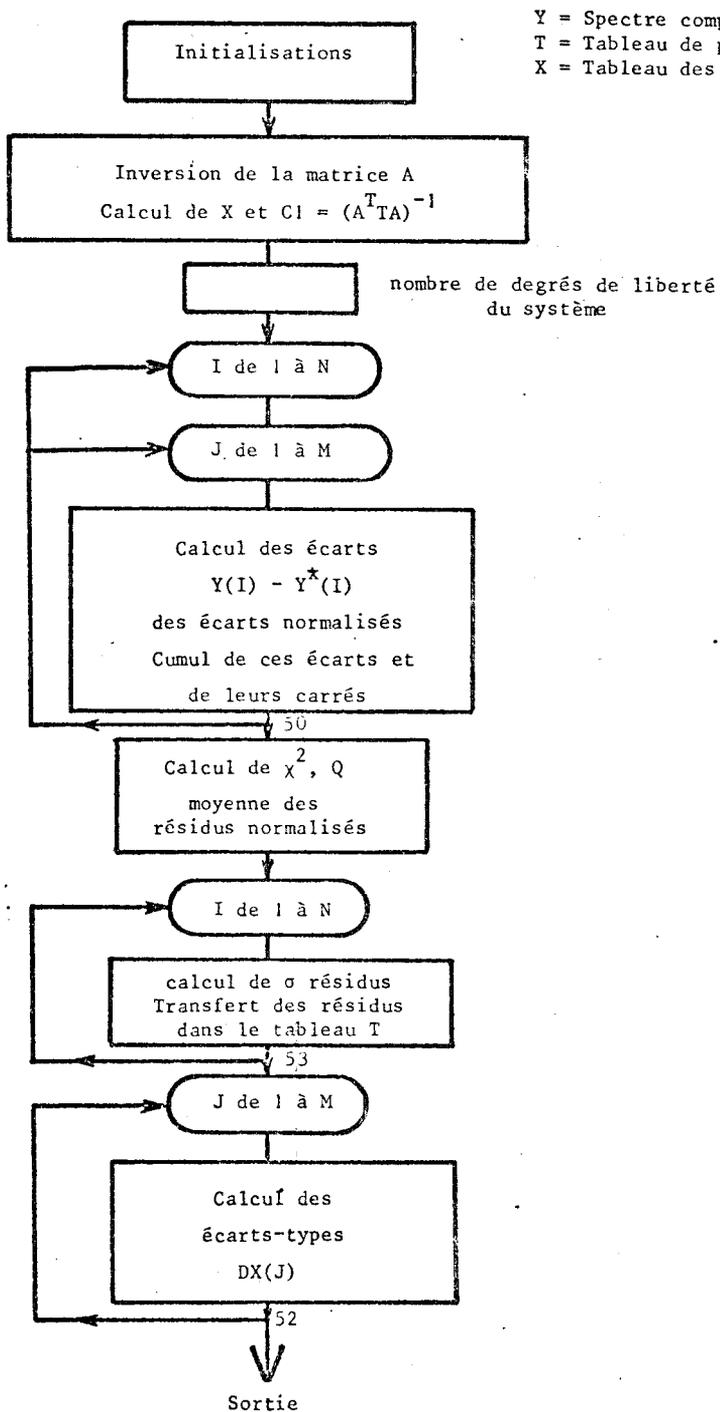


Figure IV.7

Sous-programme RESL

avec correction de dérive en énergie





Y = Spectre complexe  
T = Tableau de pondération  
X = Tableau des inconnues

Figure IV.8  
Sous-programme MCP



#### IV.6.1. MELANGE ETUDIE

Parce qu'ils représentent bien le cas réel d'une analyse de spectre complexe, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus avec le mélange suivant de 4 radioisotopes :

	Elément	Quantité relative de l'étalon dans le mélange
Etalon 1	$^{59}\text{Fe}$	0,1 $\pm$ 0,001
Etalon 2	$^{124}\text{Sb}$	0,2 $\pm$ 0,001
Etalon 3	$^{65}\text{Zn}$	0,3 $\pm$ 0,001
Etalon 4	$^{60}\text{Co}$	0,14 $\pm$ 0,001

La précision indiquée provient des conditions de préparation des sources uniquement.

Les caractéristiques communes de mesure des spectres étalons et du mélange étaient les suivantes :

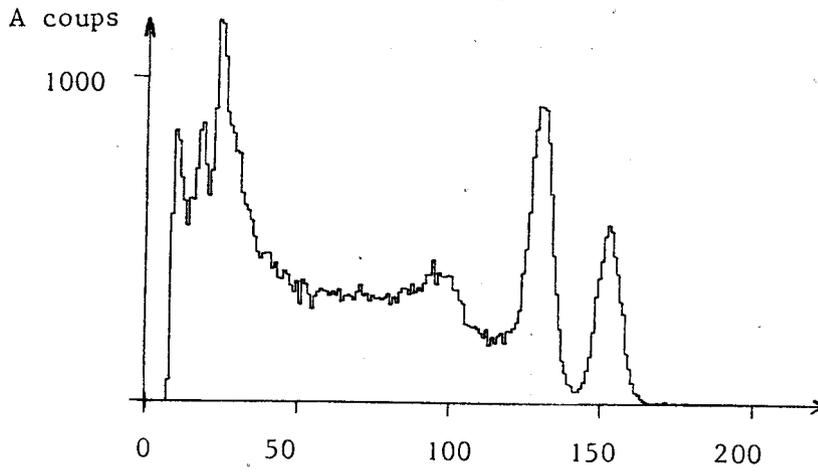
- comptage en phase liquide, 30 ml
- temps de comptage : 5 minutes
- Gamme longue : 8,45 KeV/Canal, étendue 200 canaux
- Zone de calcul : canaux 10 à 189.

Cette zone de calcul de 180 canaux avait surtout pour but de supprimer dans tous les spectres la zone de très basse énergie, peu reproductible (zone des canaux "morts" au début des spectres), ainsi que les canaux perdus à droite lors de l'ajustement en énergie des spectres.

Les spectres ont été mesurés à la suite les uns des autres pour diminuer au maximum les fluctuations d'étalonnage du spectromètre.

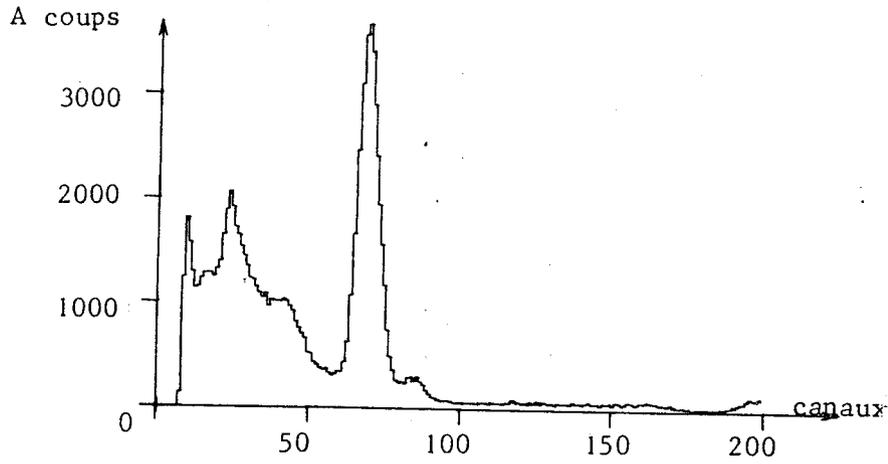
Les figures IV.9 à IV.12 représentent les quatre spectres enregistrés et permettent de juger de leur amplitude relative.

Leur qualité statistique est très faible pour des spectres étalons. Cependant, nous avons choisi volontairement ces enregistrements pour mettre en évidence l'effet de la variance des étalons lors de la pondération.



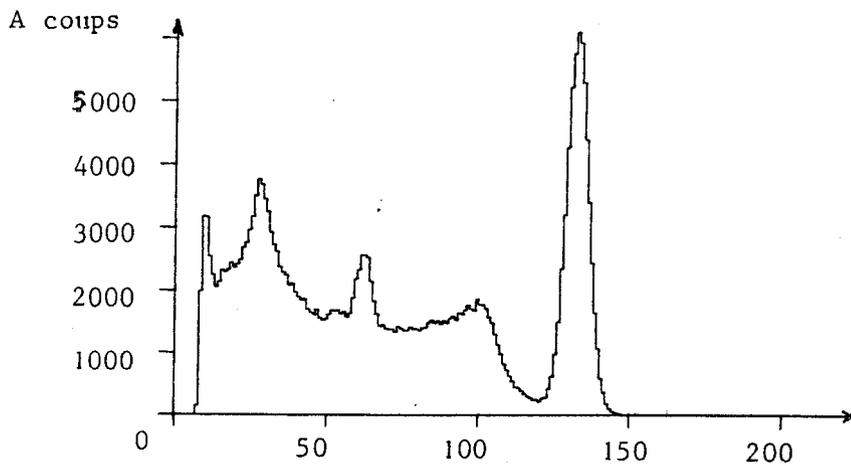
Etalon 1  $^{59}\text{Fe}$

Figure IV.9



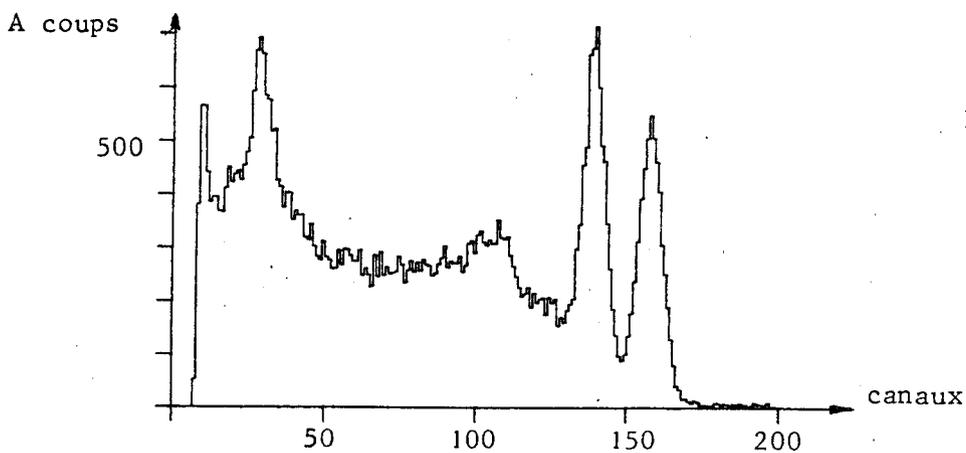
Etalon 2  $^{124}\text{Sb}$

Figure IV.10



Etalon 3  $^{65}\text{Zn}$

Figure IV.11



Etalon 4  $^{60}\text{Co}$

Figure IV.12

Spectres étalons utilisés dans le mélange



Les spectres étalons figurant dans la bibliothèque présentent en effet une erreur statistique beaucoup plus faible.

Les spectres utilisés pour le mélange sont d'amplitude très variable. On peut remarquer que l'étalon n° 3 de  $^{65}\text{Zn}$  est nettement prépondérant dans le spectre complexe et seul isotope nettement visible avec Sb. (Fig. IV.13).

Il faut remarquer que plusieurs photopics (Zn, Fe, Co) interfèrent dans la région 1000 - 1300 KeV et qu'un dépouillement manuel serait très hasardeux.

#### IV.6.2. RESULTATS DE L'ANALYSE DU MELANGE

Les tableaux IV.I et IV.II contiennent les résultats fournis par RESL concernant le mélange décrit ci-dessus.

Nous appellerons maintenant :

Pondération 1 : la pondération en  $\frac{1}{y_i}$

Pondération 2 : la pondération incluant la variance des étalons.

Les résultats sont inchangés à partir de la deuxième itération pour la pondération 2.

Nous reviendrons plus loin sur les valeurs très petites de  $X^2$  obtenues avec la pondération 2.

Il faut remarquer l'écart relativement important trouvé pour l'étalon 4. Cet écart provient du fait qu'il s'agit justement du composant le moins intense, et de celui qui subit la plus forte interférence de la part du fer. Les écarts observés par rapport aux valeurs de départ sont dûs à la précision très moyenne des spectres étalons.

#### IV.6.3. ANALYSE DU MELANGE AVEC CORRECTION DE DERIVE EN ENERGIE

Nous avons réalisé trois enregistrements du spectre du mélange en provoquant volontairement une modification de l'échelle des énergies sur le spectromètre.

Spectre 1 : translation de + 1,2 canal environ

Spectre 2 : translation de + 4 canaux environ

Spectre 3 : variation du gain de 0,985.

Etalons	Quantité calculée	$\chi^2$	QF	$\sigma$ res.norm.	moyenne res.norm.
Etalon 1 : Fe	0,090 ± 0,009	1,29	2,57	1,13	- 0,03
Etalon 2 : Sb	0,194 ± 0,004				
Etalon 3 : Zn	0,296 ± 0,002				
Etalon 4 : Co	0,144 ± 0,007				

TABLEAU IV.I

Analyse du mélange par RESL - Pondération 1  
Pas de correction de dérive

	Quantité calculée	$\chi^2$	QF	$\sigma$ res.norm.	moyenne res.norm.
Etalon 1 : Fe	0,091 ± 0,009	1,21	1,89	1,1	- 0,07
Etalon 2 : Sb	0,194 ± 0,004				
Etalon 3 : Zn	0,297 ± 0,002				
Etalon 4 : Co	0,142 ± 0,007				

Premier passage

	Quantité calculée	$\chi^2$	QF	$\sigma$ res.norm.	moyenne res.norm.
Etalon 1 : Fe	0,092 ± 0,008	0,96	- 0,35	0,97	- 0,07
Etalon 2 : Sb	0,195 ± 0,04				
Etalon 3 : Zn	0,298 ± 0,002				
Etalon 4 : Co	0,140 ± 0,007				

Deuxième passage

TABLEAU IV.II

Analyse du mélange par RESL - Pondération 2  
une itération - pas de correction de dérive



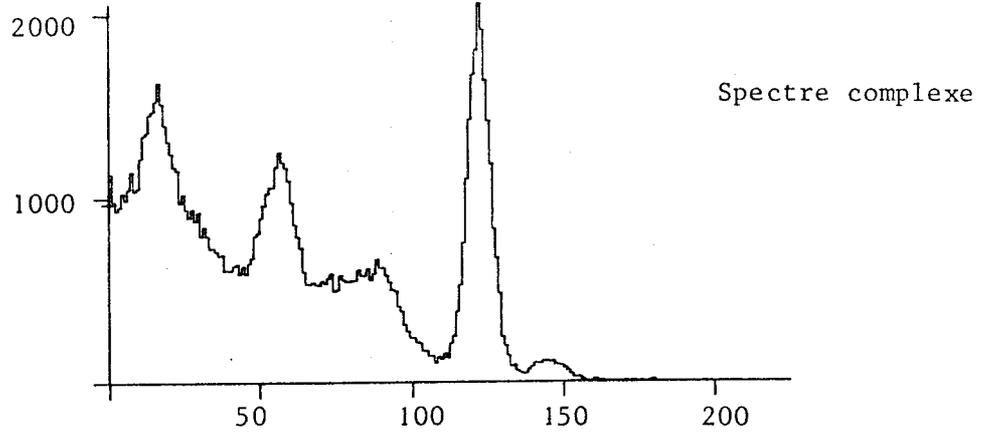


Figure IV.13

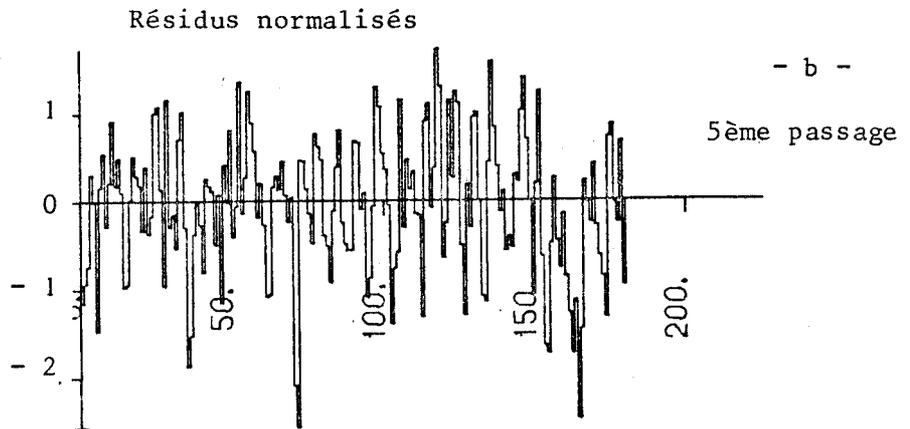
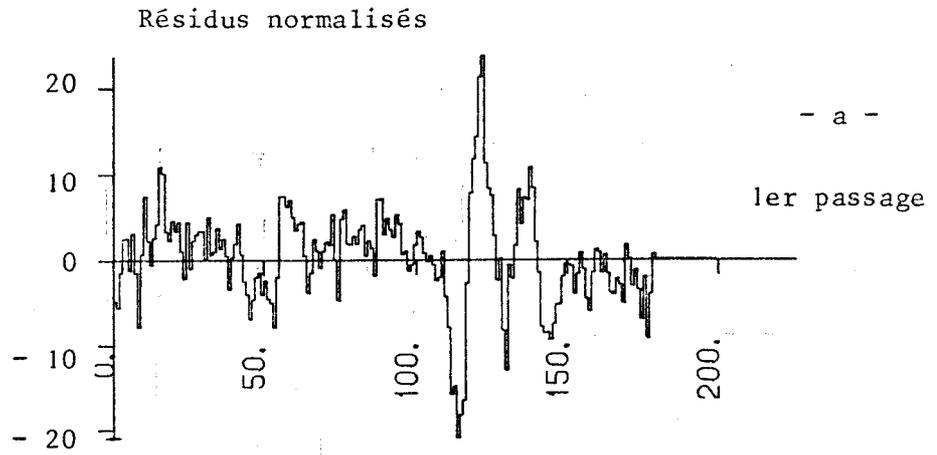


Figure IV.14

Courbes des résidus normalisés pour 0 et 4 itérations  
avec correction de dérive



Le décalage de 4 canaux peut être considéré dans nos conditions habituelles comme un maximum. Les amplitudes de ces déformations ont été estimées en mesurant le déplacement du sommet du photopic le plus intense du mélange (canal 132) grâce au sous-programme AFLEX.

L'analyse a été exécutée avec l'option de correction de dérive ( $M_1 = 6$ ) et avec les deux types de pondération.

Les résultats figurent dans les tableaux IV.III à IV. V. De plus leurs variations ont été représentées sur la figure IV.15.

Ces résultats montrent que la procédure de correction "rattrape" en quelques itérations les résultats du tableau IV.II. Le système de pondération 2 accélère la correction et conduit de façon plus régulière aux résultats stabilisés.

On peut remarquer que les valeurs intermédiaires de  $g$  et  $z$  correspondent bien au type de déformation introduite : pour les deux translations les valeurs de  $g$  restent pratiquement égales à 1, par contre le troisième exemple montre que  $z$  ne dépasse pas 0,6 canal,  $g$  effectuant l'essentiel de la correction.

Les courbes des résidus de l'analyse du spectre 2 ( $\Delta_z = 4$  canaux, premier et cinquième passages) sont représentées sur la figure IV.14. Cette représentation visuelle de la correction est très utile et met particulièrement en évidence un ajustement correct.

#### IV.6.4. ANALYSE DU MELANGE EN PRESENCE D'UN ELEMENT ETRANGER

La présence d'isotopes non identifiés dans un mélange conduit bien entendu à des résultats erronés puisque le jeu de spectres étalons ne correspond plus aux composants du spectre complexe. Il est intéressant de connaître alors le comportement des différents tests de validité qui figurent dans le programme.

Nous avons réalisé des essais dans ce sens en analysant le mélange précédent auquel une faible quantité de  $^{42}\text{K}$  avait été ajoutée (fig. IV.16).

Les résultats de l'analyse figurent dans le tableau IV.VI. Ils concernent seulement la pondération 2.

Itération	$\chi^2$	QF	g	z	Et.1	Et.2	Et.3	Et.4
0	30,43	84,3	1.0116	- 2.662	0,240 ± 0,045	- 0,009 ± 0,010	0,347 ± 0,010	- 0,027 ± 0,047
1	2.42	10.4	0.9874	1.419	0,112 ± 0,013	0,184 ± 0,005	0,298 ± 0,003	0,122 ± 0,013
2	2.24	9.3	0.9990	0,019	0,123 ± 0,013	0,184 ± 0,005	0,299 ± 0,003	0,110 ± 0,012
3	1.39	3.36	1.0007	- 0.330	0,111 ± 0,010	0,190 ± 0,004	0,298 ± 0,002	0,125 ± 0,009
4	1.38	3.28	1.0001	- 0,005	0,110 ± 0,010	0,190 ± 0,004	0,298 ± 0,002	0,126 ± 0,009
5	1.37	3.21			0,109 ± 0,010	0,190 ± 0,004	0,298 ± 0,002	0,126 ± 0,008

Pondération 1

Itération	$\chi^2$	QF	g	z	Et.1	Et.2	Et.3	Et.4
0	3.03	13.84	1.0000	- 1.048	0,069 ± 0,015	0,198 ± 0,006	0,299 ± 0,004	0,153 ± 0,016
1	0.94	- 0.54	.9991	- 0.071	0,098 ± 0,009	0,195 ± 0,004	0,297 ± 0,002	0,134 ± 0,001
2	0.79	- 2.05	0.9998	0,003	0,101 ± 0,008	0,195 ± 0,003	0,297 ± 0,002	0,137 ± 0,008
3	0.78	- 2.15			0,101 ± 0,008	0,195 ± 0,003	0,297 ± 0,002	0,137 ± 0,007

Pondération 2

TABLEAU IV.III

$\Delta z$  expérimental = 1,2 canal

Analyse du mélange avec correction de dérive



Itération	$\chi^2$	QF	g	z cx	Et. 1	Et. 2	Et. 3	Et. 4
0	738	488	1,0981	- 2,695	0,221 ± 0,051	0,093 ± 0,042	- 0,003 ± 0,022	- 0,301 ± 0,071
1	28,9	81,7	0,9920	- 1,263	- 0,1854 ± 0,038	0,248 ± 0,018	0,279 ± 0,010	0,415 ± 0,047
2	3,44	16,0	0,9908	- 0,189	0,060 ± 0,015	0,194 ± 0,006	0,302 ± 0,004	0,155 ± 0,017
3	1,26	2,31	0,9968	0,132	0,105 ± 0,010	0,190 ± 0,004	0,298 ± 0,002	0,129 ± 0,009
4	1,12	1,11			0,105 ± 0,009	0,191 ± 0,004	0,298 ± 0,002	0,131 ± 0,009

Pondération 1

Itération	$\chi^2$	QF	g	z cx	Et.1	Et.2	Et.3	Et.4
0	191	239	0,9974	- 1,449	- 0,221 ± 0,080	0,091 ± 0,050	0,225 ± 0,025	0,467 ± 0,123
1	8,9	37	0,9941	- 0,959	- 0,010 ± 0,032	0,209 ± 0,012	0,305 ± 0,007	0,209 ± 0,038
2	1,33	2,9	1,0052	- 1,180	0,097 ± 0,011	0,198 ± 0,005	0,297 ± 0,003	0,136 ± 0,012
3	0,63	-3,82	1,0022	- 0,312	0,099 ± 0,008	0,195 ± 0,003	0,297 ± 0,002	0,137 ± 0,007
4	0,60	-4,18			0,100 ± 0,007	0,196 ± 0,003	0,298 ± 0,002	0,137 ± 0,007

Pondération 2

TABLEAU IV.IV

$\Delta z$  expérimental = 4 canaux

Analyse du mélange avec correction de dérive



Itération	$\chi^2$	QF	g	z	Et. 1	Et. 2	Et. 3	Et. 4
0	26	76,5	0,995	0,539	0,482 ± 0,035	0,059 ± 0,014	0,295 ± 0,010	- 0,183 ± 0,022
1	29	13,1	1,0118	- 0,393	0,157 ± 0,015	0,188 ± 0,006	0,294 ± 0,004	0,078 ± 0,011
2	1,35	3,05	1,0023	- 0,106	0,113 ± 0,010	0,190 ± 0,004	0,297 ± 0,002	0,124 ± 0,009
3	1,15	1,38			0,109 ± 0,010	0,192 ± 0,004	0,297 ± 0,002	0,128 ± 0,009

Pondération 1

Itération	$\chi^2$	QF	g	z	Et. 1	Et. 2	Et. 3	Et. 4
0	4,2	19,6	1,0103	0,170	0,186 ± 0,018	0,196 ± 0,007	0,288 ± 0,004	0,049 ± 0,012
1	0,80	-1,94	1,0033	-0,080	0,109 ± 0,009	0,196 ± 0,004	0,296 ± 0,002	0,128 ± 0,008
2	0,66	-3,47	1,0004	0,091	0,105 ± 0,008	0,197 ± 0,003	0,297 ± 0,002	0,134 ± 0,007
3	0,61	-4,06			0,102 ± 0,007	0,197 ± 0,003	0,297 ± 0,002	0,135 ± 0,007

Pondération 2

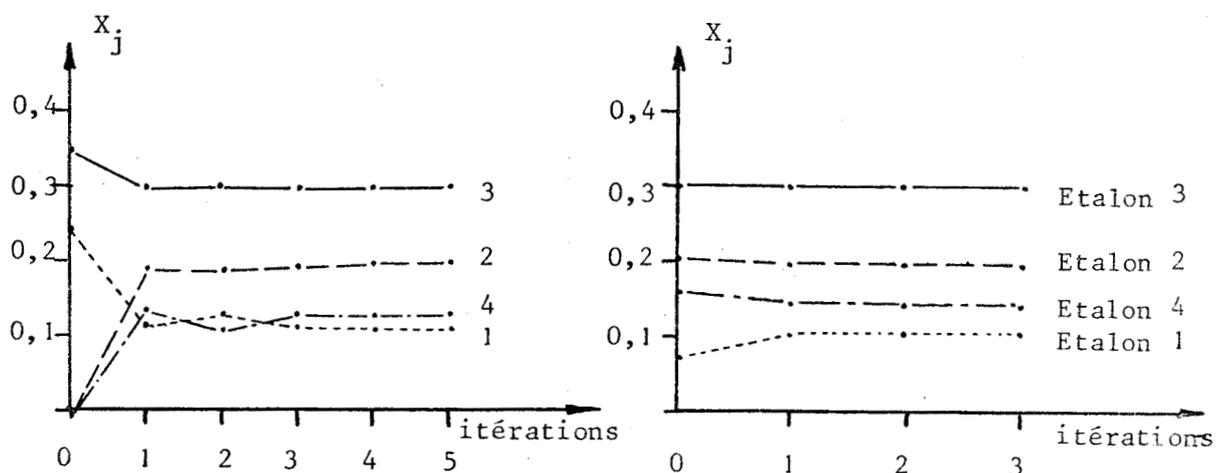
TABLEAU IV.V

$\Delta g$  expérimental = 0,985

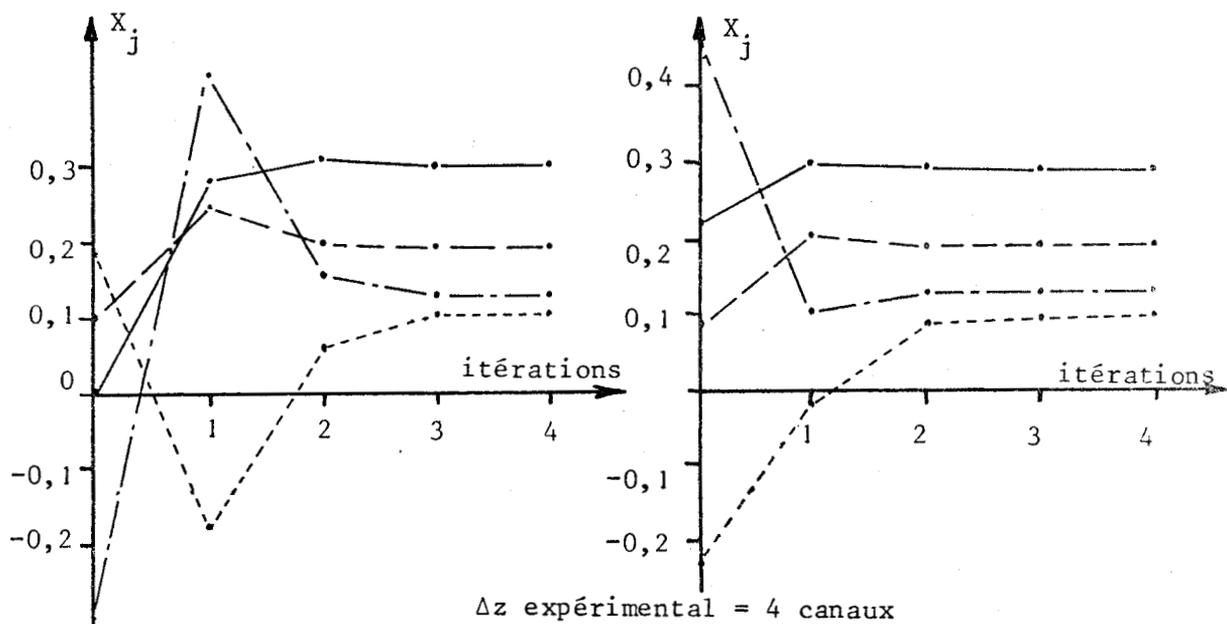
Analyse du mélange avec correction de dérive



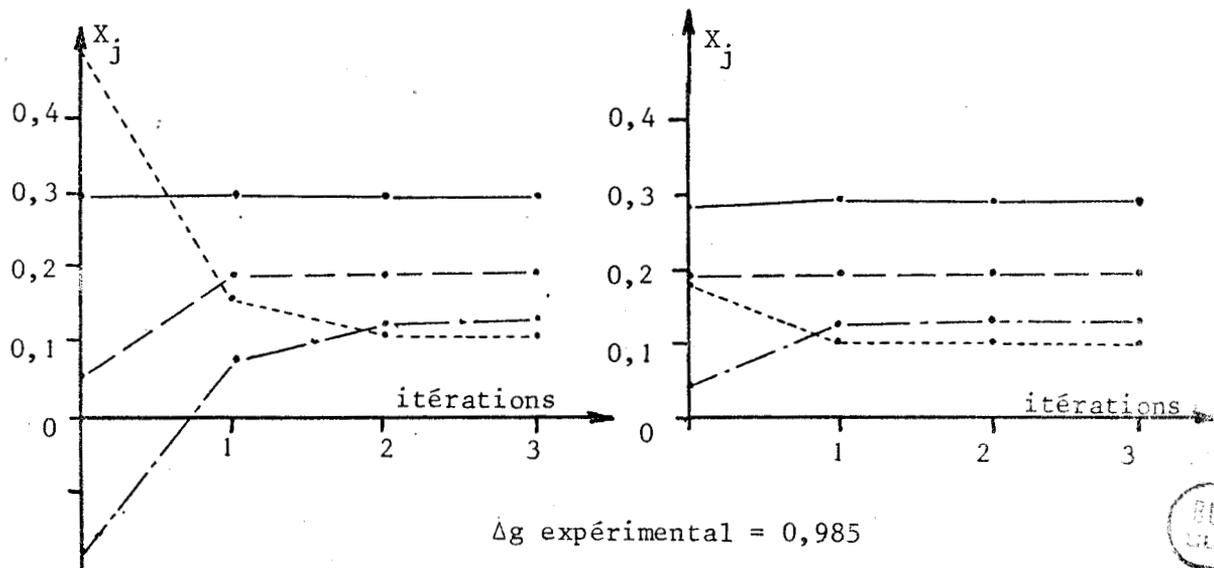
Courbes de gauche : pondération 1      Courbes de droite : pondération 2



$\Delta z$  expérimental = 1,2 canaux



$\Delta z$  expérimental = 4 canaux



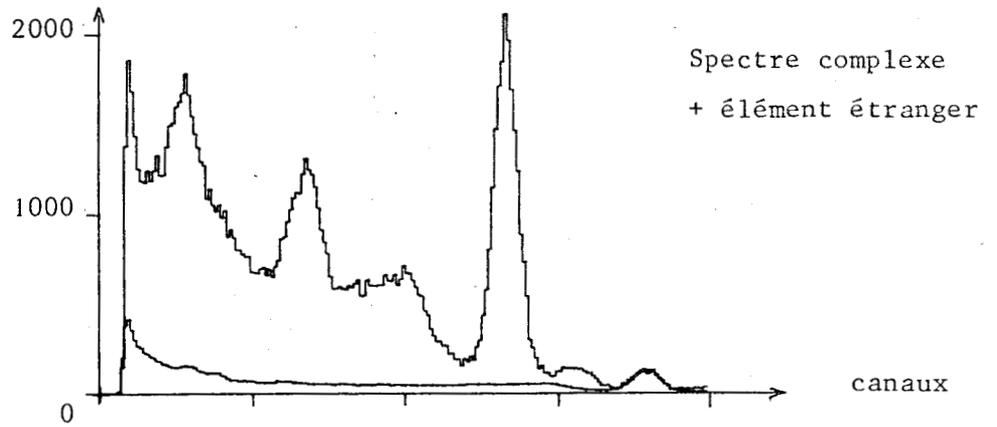
$\Delta g$  expérimental = 0,985



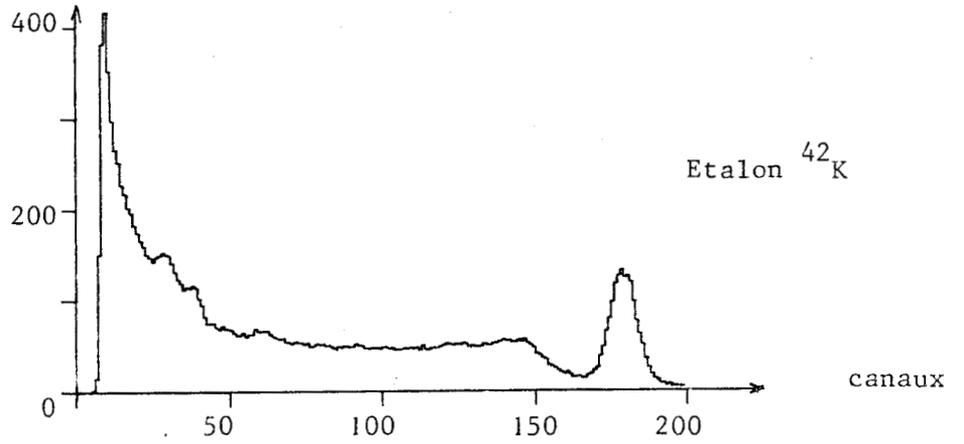
Figure IV.15

Abondances des quatre étalons suivant la correction de dérive

A en coups



A en coups



Résidus normalisés

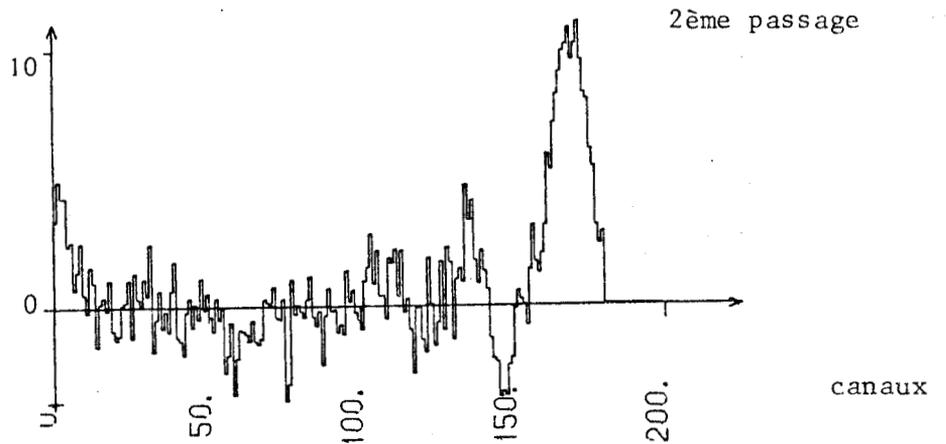


Figure IV.16

Spectre complexe en présence de  $^{42}\text{K}$  étranger  
courbe des résidus normalisés 2ème passage

Itération	g	z	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4
0	1,0006	- 0,186	0,172 ± 0,032	0,221 ± 0,012	0,301 ± 0,007	0,196 ± 0,028
1	0,9996	0,036	0,173 ± 0,033	0,222 ± 0,012	0,301 ± 0,007	0,196 ± 0,030
2	1,000	- 0,005	0,174 ± 0,034	0,222 ± 0,012	0,301 ± 0,007	0,196 ± 0,030
3			0,174 ± 0,033	0,222 ± 0,012	0,301 ± 0,007	0,196 ± 0,030

Pondération 2

Itération	$\chi^2$	QF	moyenne resid.normal.	$\sigma$ resid.normal.
0	9,3	38,3	0,92	2,89
1	8,6	36,1	0,89	2,79
2	8,6	36,1	0,89	2,79
3	8,5	35,8	0,89	2,78

TABLEAU IV.VI

Analyse du mélange en présence de  $^{42}\text{K}$   
avec correction de dérive en énergie.



On peut constater que le test de  $\chi^2$  conserve une valeur élevée et que les abondances des étalons diffèrent des valeurs précédemment calculées, mais d'assez peu cependant.

On pouvait craindre que pour trouver des valeurs plus satisfaisantes la correction de dérive procède à des décalages du spectre complexe qui n'aient pas de signification. Cependant on remarque que cette correction n'a pas agi ce qui constitue un résultat positif.

Par ailleurs la moyenne et l'écart-type des résidus normalisés sont nettement trop élevés et la courbe des résidus (fig. IV.16) met en évidence l'existence du spectre étranger.

#### IV.6.5. COMMENTAIRES

Après avoir décrit ces essais, il est important de préciser certains détails concernant ce sous-programme.

• On a pu remarquer que les valeurs de  $\chi^2$  calculées sont souvent inférieures à l'unité, particulièrement lorsque la pondération 2 est utilisée, ce qui ne correspond pas à la prévision théorique. Ce fait peut être, à notre avis, attribué à deux causes :

- le calcul de la variance des étalons est une formulation maximaliste de l'erreur qui peut être commise sur la mesure des activités.

- l'exécution du sous-programme AJUST représente en fait un lissage de spectre. La conséquence en est une diminution de la dispersion du spectre complexe alors que l'estimation de sa variance reste inchangée. Ceci explique que la pondération 1 ait aussi conduit à des valeurs de  $\chi^2$  inférieures à 1.

• Le calcul aboutit parfois à une valeur négative de l'abondance d'un étalon dans le mélange, ce qui n'a pas de signification chimique. Deux cas peuvent se présenter :

- la valeur calculée est nettement différente de zéro. Le calcul est alors erroné et les tests de signification confirment alors cette erreur.

- la valeur est peu différente de zéro : l'élément considéré est absent du mélange.

Nous pensons que c'est l'utilisateur qui doit effectuer cette interprétation, au vu de l'ensemble des résultats. Nous n'avons donc pas cherché à

équiper le sous programme d'une séquence de correction ainsi que le suggèrent certains auteurs.

- De nombreux travaux concernent l'utilisation de mini-ordinateurs dans ce type d'analyse et mettent l'accent sur la rapidité ainsi obtenue (IV-22 à IV-24). Les durées d'exécution que nous obtenons correspondent aux temps d'exécution annoncés pour les mini-ordinateurs.

A titre d'exemple, un traitement comportant une correction de dérive en quatre itérations demande en Temps Partagé 2 à 3 minutes à partir de l'appel du sous-programme.

- Le travail de l'utilisateur consiste seulement, dans le programme principal, à effectuer la lecture des spectres étalons nécessaires et à fixer la valeur des options. Les difficultés du langage informatique ont été ainsi supprimées et l'essentiel des opérations à effectuer conserve une signification analytique. Ceci se rapproche des nouveaux langages "chimiques" proposés récemment par des auteurs comme FRIEDMAN et TANNER (IV.25).

- Le dernier essai exposé met l'accent sur la nécessité de connaître l'identité des composants du mélange.

La spectrométrie  $\gamma$  NaI, du fait de la faible résolution des photopics, rend souvent l'identification préalable impossible pour les composants les plus faibles.

Nous pensons que la solution la plus efficace consiste donc à analyser des spectres de mélanges obtenus après séparation chimique. Ces séparations peuvent être beaucoup plus simples et moins nombreuses que celles qui ont été décrites dans les schémas traditionnels d'analyse multiéléments des métaux très purs. En effet il suffit que ces opérations séparent des groupes connus d'éléments.

On peut ainsi constituer le jeu de spectres étalons qui correspond à chaque séparation. Inversement les résultats du traitement permettent de mettre en évidence l'absence éventuelle de radioéléments du groupe : dans ce cas il faut supprimer le spectre étalon correspondant et recommencer l'analyse du spectre complexe. En effet le nombre d'inconnues se trouve diminué et la précision est améliorée.

#### IV.7. - SEPARATIONS CHIMIQUES PAR GROUPES D'ELEMENTS

##### ASSOCIEES A L'UTILISATION DU SOUS-PROGRAMME RESL

Nous avons étudié, pour l'analyse des traces métalliques dans le magnésium très pur, certaines séparations chimiques pour constituer un schéma d'analyse par groupes d'éléments.

Le magnésium sur lequel nous avons travaillé était purifié par zone fondue.

L'analyse que nous proposons concerne la partie centrale la plus pure du lingot, les impuretés les plus nombreuses et les plus importantes ayant été drainées vers les extrémités. Au total 17 impuretés ont été identifiées mais 8 seulement subsistent le plus souvent dans la partie centrale.

Parmi ces impuretés qui font l'objet de cette analyse on peut distinguer :

- le sodium, le cuivre, le zinc qui sont les impuretés majeures et représentent d'habitude l'essentiel de l'émission  $\gamma$  (la matrice magnésium est inactive puisque sa période est de 9 minutes seulement)

- le chrome, le fer, l'antimoine, l'étain et le potassium qui sont d'importance plus faible et qui ne sont pas toujours présents dans le métal

- le manganèse, qui, bien qu'en faible quantité dans le magnésium, est particulièrement visible dans les toutes premières heures après la sortie de pile. Cet isotope possède une très forte section de capture (33 barns, contre 0,6 pour le sodium) mais sa très courte période (2,6 heures) le situe à la limite de nos possibilités d'analyse du fait des délais de transport dus à l'éloignement du site d'irradiation.

Pour cette raison, nous n'avons pas considéré cet élément parmi les impuretés dosables.

Nous avons retenu, pour la séparation du cuivre et du zinc, la précipitation en milieu ammoniacal des diéthylthiocarbamates (DDTC) de ces éléments et leur extraction par le chloroforme. Il a été constaté en effet qu'il n'existait pas d'interférences avec les radioisotopes que nous désirions analyser.

Par ailleurs, nous avons particulièrement étudié les possibilités de séparation du mélange de ces 8 éléments sur des fixateurs minéraux tels que :

$\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{CuS}$ . Les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  et  $\text{SnO}_2$  et nous relatons en annexe les détails des essais pratiqués.

En effet, ces fixateurs minéraux sont d'une mise en oeuvre simple et le temps nécessaire à chaque opération n'excède pas deux heures.

De plus ces séparations présentent souvent des rendements très élevés même dans le cas de radioisotopes à l'état de traces (sans sel entraîneur) ce qui n'est pas le cas généralement des résines organiques échangeuses d'ions.

L'emploi de celles-ci, d'ailleurs, est surtout avantageux pour des séparations sélectives d'ions par élution. Les essais que nous avons réalisés sur DOMEX 1 et DOMEX 50 nous font penser que ces produits sont peu adaptés aux séparations de groupes.

Nous avons considéré comme élués les éléments dont le rendement de fixation ne dépassait pas 2 %, et pour les séparations non quantitatives les essais permettent d'estimer la reproductibilité à  $\pm 2$  % environ.

Les séparations sur fixateurs minéraux ont été pratiquées en "batch" c'est-à-dire par agitation du produit fixateur dans la solution puis centrifugation du solide. Les comptages des fixateurs ont été effectués directement sur les tubes de centrifugeuse contenant le fixateur, ceci garantit une très bonne reproductibilité de la géométrie.

Finalement, un schéma de séparation en quatre étapes peut être envisagé pour les 8 impuretés majeures de la matrice magnésium (Fig. IV.17).

● ETAPE 1. Extraction des précipités de DDTC de Cu et Zn par  $\text{CHCl}_3$

Les rendements de séparations sont supérieurs à 99,5 %. Cette séparation forme un groupe avec les deux impuretés majeures. Si Mn est encore visible, il est entièrement séparé lui aussi. On traite alors un groupe de trois éléments.

● ETAPE 2. Fixation de Fe, Sb et Cr à  $95^\circ\text{C}$  sur  $\text{SnO}_2$  hydraté en milieu  $\text{HNO}_3$  0,1 N

La fixation est totale pour Sb, supérieure à 99,5 % pour Fe et de 91 % pour Cr. Elle s'effectue sans entraîneur. Le temps d'agitation est de 60 minutes.

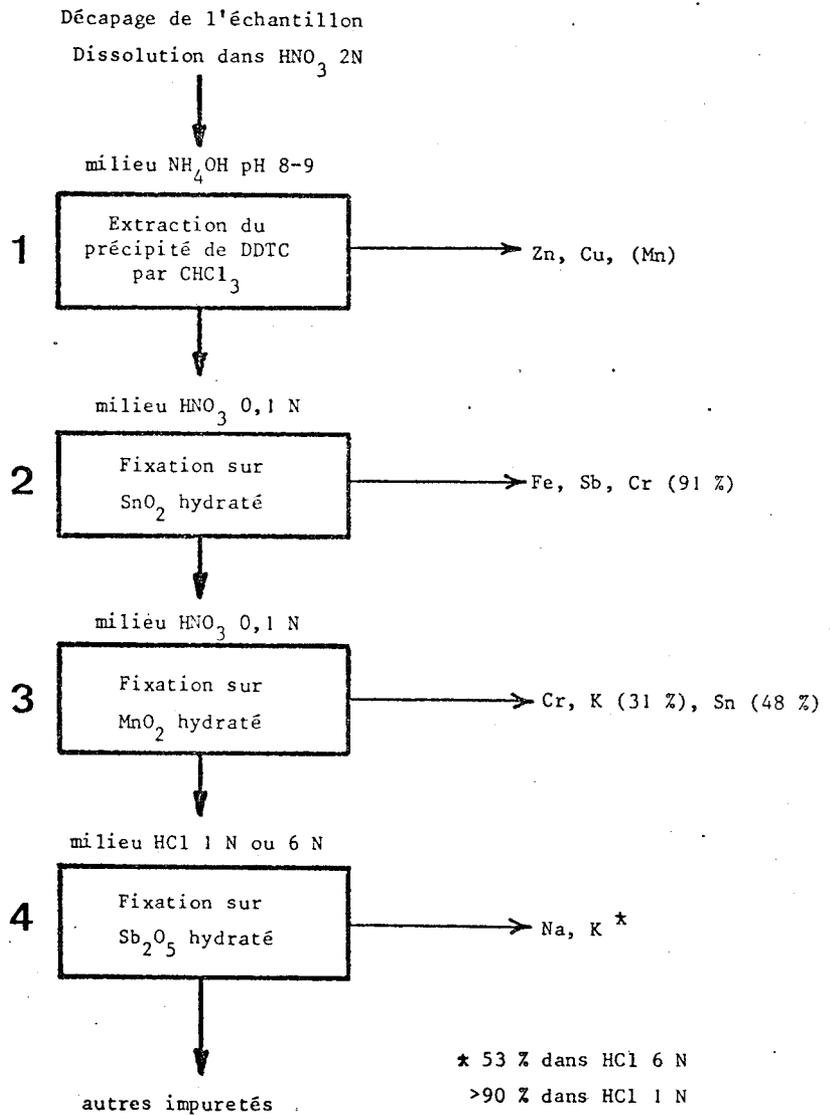


Figure IV.17

Schéma de séparation des impuretés majeures du magnésium très pur



- ETAPE 3. Fixation de Cr, K et Sn à 60°C sur  $\text{MnO}_2$  hydraté en milieu  $\text{HNO}_3$  0,1 N.

Cette séparation présente l'avantage de s'effectuer dans le même milieu que précédemment. Les rendements sont de 97 % pour Cr, 51 % pour K et 48 % pour Sn. Le temps d'agitation est de 90 minutes.

Bien que Cr et K soient séparés de la solution en deux étapes, on peut remarquer que la somme de ces deux séparations correspond à la quantité totale d'élément présent dans la matrice (à 5 % près pour K).

La séparation de Sn, elle, est moins efficace. Cependant cet élément est rarement présent dans la matrice, bien que dans ce cas en quantité non négligeable. C'est surtout en raison de sa présence éventuelle dans le groupe 3 que nous l'avons fait figurer dans le schéma.

- ETAPE 4. Fixation de Na et K sur  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  hydraté en milieu HCl

Cette séparation déjà citée au chapitre III est très efficace pour Na. La fixation est totale, en effet, quelle que soit la concentration en acide du milieu.

Par contre la séparation de K n'est efficace que si on utilise un milieu HCl 1 N.

Ce comportement nous offre deux possibilités dans le schéma :

- Le K n'est pas présent. Dans ce cas la séparation de Na peut s'effectuer en milieu HCl 6 N. Ceci conduit à une séparation sélective de cet élément. Son dosage peut s'effectuer alors par mesure de surface d'un photopic comme dans l'exemple du chapitre III.

- K a été identifié dans l'étape E. Il faut alors pratiquer la séparation en milieu HCl 1 N. Le potassium non fixé sur  $\text{MnO}_2$  est ainsi presque totalement récupéré sur  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . On analyse alors le groupe formé par Na et K. Le filtrat de cette séparation contient les traces mineures.

De nombreuses impuretés mineures ont été identifiées au cours des analyses : In, Ag, Co, etc... Nous pensons que les possibilités de fixation sur  $\text{MnO}_2$  en milieu nitrique permettraient de constituer un groupe plus important à la suite de la séparation sur  $\text{SnO}_2$ .

Ce schéma de séparation ne représente qu'un exemple d'application de la méthode proposée : de plus amples études sur les séparations de groupes sont nécessaires pour pouvoir choisir rapidement les étapes des opérations chimiques permettant l'analyse des impuretés d'une matrice donnée.

Cependant nous rejoignons l'avis, exprimé dans une récente publication, par des auteurs tels que DEBRUIN, KORTHOVEN et HOUTMAN (IV.26) et nous pensons que l'association des techniques de calcul et des séparations de groupes peut apporter de réels avantages à cette méthode analytique.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV.

- IV.1. L. SALMON, *Rapport AERE R 3640* (1961).
- IV.2. L. SALMON, *Rapport AERE M 1140* (1963).
- IV.3. R.G. HELMER, D.D. METCALF, R.L. HEATH et G.A. CAZIER, *Rapport IDO-17015*, (1964).
- IV.4. G.D. O'KELLEY, *édit. USAEC Monograph NAS-NS 3107* (1963).
- IV.5. E. SCHONFELD, *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 42 (1966) p. 213.
- IV.6. E. SCHONFELD, A.H. KIBBEY et W. DAVIS, *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 45 (1966) p. 1.
- IV.7. E. JUNOD, *Rapport CEA R 3955* (1970).
- IV.8. E. SCHONFELD, *Rapport ORNL-3810* (1965).
- IV.9. E. SCHONFELD, *Rapport ORNL-3975* (1966).
- IV.10. P. QUITTNER et R.E. WAINERDI, *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 74 (1969) p. 33.
- IV.11. P. QUITTNER et R.E. WAINERDI, *Atomic Energy Revue*, vol. 8 (1970) p. 361.
- IV.12. H.P. YULE, *Modern Trends in Activation Analysis SACLAY* (1972).
- IV.13. B.S. PASTERNAK et A. LIUZZI, *Technometrics*, vol. 7 (1965) p. 603.
- IV.14. L.H. SMITH, *Analytica Chimica Acta*, vol. 36 (1966) p. 149.
- IV.15. N.D. ECKHOFF, P.F. ERVIN et F.E. HASKIN, *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 83 (1970) p. 272.
- IV.16. R.M. PARR et H.F. LUCAS, *IEEE Transactions of Nuclear Science*, vol. 17 (1964) p. 349.
- IV.17. P. KOVANIC et J. SLUNECKO ATKE, *Vol. 14* (1969) p.249.
- IV.18. A. LIUZZI, et B.S. PASTERNAK, *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 57, (1967) p. 229.
- IV.19. J.A. BARAN, R.S. REYNOLDS, R.E. FAW et W.R. KIMEL, *Nuclear Applications and Technology*, vol. 9 (1970) p. 591.
- IV.20. J.L. TROMBKA et R.L. SCHMADEBECK, *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 62 (1968) p. 253.

- IV.21. A. HALD "Statistical Theory with engineering applications" J. WILEY (1952) p. 258.
- IV.22. C.J. THOMPSON, *Nuclear Applications*, vol. 6 (1969) p. 559.
- IV.23. G. BERTOZI, F. GIRARDI, G. GUZZI et G. DICOLA, *Modern Trends in Activation Analysis*, SACLAY (1972).
- IV.24. N. VAN DER KLUGT, P. POELSTA, E. ZWEMMER, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. 35 (1977) p. 137.
- IV.25. M.H. FRIEDMAN et J.J. TANNER, *Journal of Radioanalytical Chemistry* vol. 43 (1978) p. 575.
- IV.26. M. DE BRUIN, P.J.M. KORTHOVEN et J.P.W. HOUTMAN, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. 37 (1977) p. 223.

## CONCLUSION

Le but de cette étude était d'améliorer la conduite et l'exploitation de l'analyse multiéléments par spectrométrie gamma NaI.

Dans un premier temps notre effort a porté sur l'amélioration du système de mesure et de l'acquisition des données, pour permettre l'exploitation des résultats d'analyse par le calcul numérique.

Parmi les possibilités qui nous étaient offertes au centre de calcul de l'Université, nous avons retenu le Temps partagé comme moyen de calcul le plus adapté aux impératifs de notre méthode d'analyse et nous avons développé un ensemble de traitements numériques de spectres.

L'une des conséquences de ce mode d'exploitation devait être une simplification des opérations chimiques nécessaires à la mise en oeuvre de cette méthode.

La recherche des conditions optimales de mesure a permis une certaine "standardisation" indispensable au calculateur, qui, tout en respectant la qualité des résultats a augmenté la rapidité de l'analyse. Les améliorations les plus intéressantes ont été obtenues au niveau de la géométrie des comptages et de la détermination des limites de détection.

Après avoir réalisé une sortie sur notre spectromètre permettant la liaison avec le calculateur, nous avons étudié un système d'acquisition des données adapté à notre cas : nous avons déterminé les procédures d'entrée et les types de fichiers nécessaires et élaboré des programmes de création et de gestion des fichiers de données.

Les traitements numériques développés ont été conçus principalement pour le travail en Temps partagé et ont été organisés en bibliothèque de sous programmes. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec :

- Les opérations de lissage de spectres

Le procédé mis au point est suffisamment efficace pour ne pas nécessiter d'itérations. Les comparaisons avec deux autres procédés d'efficacité différente et de même intervalle de convolution ont montré que ce traitement affectait très peu la position des sommets des pics et la valeur de leur surface. De plus, il présente un effet de nivellement très réduit. Cette procédure permet donc d'obtenir un spectre affiné mais non déformé ce qui est très important en analyse qualitative.

- L'exploitation des photopics simples

Ce programme utilise les points d'inflexion pour déterminer la position du sommet, ce qui en constitue l'originalité. En effet, les méthodes le plus souvent utilisées sont l'annulation d'une dérivée lissée ou l'ajustement de fonctions plus ou moins complexes sous le pic.

Nos essais, effectués à partir d'un modèle théorique, montrent que la méthode permet une détermination très précise du sommet, à quelques centièmes de canal près, même en présence d'un fond continu.

L'identification des radioéléments peut être assurée par les autres renseignements spectrométriques calculés tels que : largeur à mi-hauteur, valées des pics... A partir de ces paramètres et d'une largeur optimale d'intégration que nous avons déterminée expérimentalement, l'analyse quantitative est effectuée en mesurant la surface supérieure des pics.

Les résultats obtenus à propos du sodium montrent l'efficacité de ce programme.

- L'analyse quantitative des spectres complexes

A partir d'une méthode classique de résolution par moindres carrés, nous avons élaboré un programme d'analyse de spectres complexes, comportant une correction optionnelle de la dérive en énergie procédant par itérations. Nous avons inclus dans ce programme une pondération du système qui tient compte de la variance des étalons.

Les essais pratiqués ont montré que le nombre d'itérations nécessaires restaient inférieures à 5 et que la pondération introduite améliore la convergence. Nos tests de signification montrent la présence éventuelle d'un élément inattendu dans le mélange et un avertissent ainsi l'opérateur.

En spectrométrie NaI il est difficile de connaître l'identité de tous les composants dans un enregistrement brut : les opérations chimiques préalables restent donc indispensables. Notre procédé d'exploitation permet cependant de simplifier celles-ci en les limitant à des séparations par groupes.

Pour les impuretés le plus couramment rencontrées dans le magnésium une séparation chimique en quatre groupes est suffisante. Les conditions de mise en oeuvre des étapes et leur rendement sont suffisamment intéressants pour permettre de constituer le schéma de séparation que nous proposons pour huit impuretés majeures dans le magnésium de haute pureté.

A l'issue de cette étude, notre opinion est que l'amélioration apportée à l'exploitation par des procédés tels que ceux que nous avons décrits apportent de nouvelles possibilités à la méthode de spectrométrie NaI.

Enfin les utilisateurs de toute méthode dont les résultats apparaissent sous forme digitale pourraient être intéressés par les avantages du travail en Temps partagé et les traitements étudiés. Nous pensons que les procédures d'exécution et les programmes développés pourraient s'adapter sans difficulté à d'autres types de spectrométrie.

Liste des variables du Chapitre II

$L_1, L_2$  et  $L_3$ : lissages

$$d_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_0} \text{ effet d'un lissage}$$

e % : dispersion d'une série de données de moyenne  $\bar{N}$

$\bar{d}$  : amélioration

$XI_1, XI_2$  : points d'inflexion

$$DF(i) = S(i) - T(i)$$

$$\Delta = \text{écart entre les points d'inflexion } XI_2 - XI_1$$

XF : sommet exact par AFLEX

Liste des variables du Chapitre III

Y(I)	ordonnée du canal I
XI	abscisse d'un point d'inflexion
a,b,c	coefficient du polynôme du 3ème degré représentant une zone du spectre
P <sub>1</sub> à P <sub>4</sub>	pentés des segments joignant 5 canaux consécutifs
Z	test de recherche des vallées
IV <sub>1</sub> , IV <sub>2</sub>	numéro de canal des vallées d'un pic
F	fonction représentant le sommet d'un pic G + DT
G	composante gaussienne de F, paramètre s
DT	composante linéaire = bx + c
b	pente du fond sous jacent
X <sub>g</sub>	sommet de la fonction G
XF	sommet réel du pic
IS	numéro de canal du sommet = entier le plus proche de XF
Y <sub>o</sub>	hauteur de la composante G
F'	dérivée de F
L	largeur d'intégration d'un pic = 2 l + 1
l	nombre de canaux intégrés de part et d'autre du sommet
A	surface brute intégrée sur L canaux
B	surface du mouvement propre sur L canaux
T	surface du trapèze représentant le fond sous-jacent = a x l
a	somme des contenus des canaux extrêmes
D	surface supérieure nette totale = A - B
S	surface supérieure = A - T
R	facteur de géométrie du pic = $\frac{T}{A}$
P	facteur d'intensité du mouvement propre = $\frac{B}{S}$
Q	facteur d'erreur
e %	erreur relative commise, $\alpha = 95 \%$
$\sigma$	écart-type d'une aire
R <sub>D</sub>	rapport de deux surfaces totales D
R <sub>S</sub>	rapport de deux surfaces supérieures S

Liste des variables du Chapitre IV

Y	Spectre complexe
i	numéro de canal
n	nombre de canaux
$A^j$	spectre du $j^{\text{ième}}$ étalon
m	nombre d'étalons
$y_i$	contenu du canal i du spectre complexe
$e_i$	erreur statistique de comptage dans le canal i
	résidu du canal i
$a_i^j$	contenu du canal i du spectre du $j^{\text{ième}}$ étalon
$x_j$	abondance du $j^{\text{ième}}$ étalon dans le mélange
S	quantité minimisée dans la révolution du système
VAR(Z)	variance de la quantité Z
$P_i$	terme de pondération du canal i
A	matrice (n,m) des étalons
$A^t$	transposée de A
P	matrice de pondération (n,m)
X	vecteur (m) solution
Y	vecteur (n) du spectre complexe
$X^2$	résidu quadratique moyen normalisé
D	$A^t P A$
C	matrice de variance - covariance des étalons
$\sigma_{xj}$	écart-type des résultats
$h_i$	résidu normalisé du canal i
$b_i$	mouvement propre dans le canal i
$t_y$	temps de comptage du spectre complexe
$t_A^j$	temps de comptage du $j^{\text{ième}}$ étalon
$t_B$	temps de comptage du mouvement propre
$\tau_y$	$= \frac{t_y}{t_B}$
$\tau_j$	$= \frac{t_A^j}{t_B}$
g	variation relative du gain
z	variation du seuil du canal zéro

- p        pente d'étalonnage
- e        seuil du canal zéro
- u        abscisse non entière
- $\hat{y}_u$       valeur interpolée de y dans l'abscisse u
- IS       activité totale du spectre S
- $l_1$  et  $l_2$  limites du spectre en énergie
- Y'       spectre Y corrigé
- $y_i^{*x}$     valeur approchée par interpolation de  $y_i'$
- $\Delta_i$     =  $(y_{i+1} - y_{i-1}) / 2$
- $\Delta_i^j$     =  $(a_{i+1}^j - a_{i-1}^j) / 2$
- $k_i^j$  à  $k_z^j$  inconnues du système dans le cas de la correction de dérive des spectres étalons
- QF       test statistique de validité de l'ajustement

ANNEXE

## A N N E X E

## SEPARATIONS CHIMIQUES PAR GROUPES D'ELEMENTS

Nous allons reprendre dans l'ordre du schéma d'analyse chaque séparation étudiée et décrire les essais effectués.

I - EXTRACTION DES DDTc DE Cu ET Zn PAR CHO<sub>3</sub>

Cette méthode classique d'extraction de complexes métalliques est déjà assez ancienne (1 et 2). Elle a été reprise plus récemment pour des applications en radiochimie analytique (3 à 6) et nous l'avons adoptée en raison de l'absence d'interférences avec les autres radioéléments dosés.

Après comptage de la solution échantillon (30 ml), on ajoute tout d'abord les entraîneurs Cu et Zn sous forme de solution de nitrate. La quantité ajoutée est de 200 µg chacun.

On neutralise ensuite la solution par NH<sub>4</sub>OH jusqu'à un pH compris entre 8 et 9 (indicateur, rouge de crésol).

On précipite alors Cu et Zn au moyen d'un excès de NaDDTC.

On extrait enfin par plusieurs fractions de CHCl<sub>3</sub>, le volume cumulé devant atteindre 30 ml.

L'extraction de Cu et Zn est quantitative de même pour Mn si cet élément est encore visible dans le spectre.

Nous avons vérifié pour Sb, Cr et Fe qu'aucune interférence n'existait.

Sn, qui n'a pas fait partie de ces essais, ne doit pas gêner lui non plus. En effet son extraction emploie le DDTC de diéthylammonium et se situe à un pH beaucoup plus faible.

L'extension éventuelle du schéma de séparation peut s'envisager. Dans ce cas, si d'autres ions s'avèrent gênants on peut les complexer avant la précipitation des DDTC par l'EDTA en présence de citrate.

## II - FIXATION DE Sb, Fe ET Cr SUR $\text{SnO}_2$ HYDRATE

Ce fixateur minéral a été étudié par GIRARDI (7) et plus particulièrement par CLEYRERGUE et DESCHAMPS (8, 9) qui l'utilisent pour séparer la matrice Fe de ses impuretés.

Les essais que nous avons effectués nous ont montré la nécessité d'utiliser un produit de granulométrie connue. La fraction retenue s'étendait de 50 à 110 Mesh et présentait ainsi une capacité de rétention constante.

Après avoir procédé à quelques séparations en colonne nous avons choisi la méthode du "batch" qui s'est révélée plus simple et plus reproductible.

La masse de fixateur utilisée était de 1 g, le volume de la solution étant toujours de 30 ml. Le temps d'agitation a été fixé à 1 heure. Le fixateur minéral était ensuite séparé par centrifugation, lavé et compté.

Nous avons vérifié les résultats obtenus par CLEYRERGUE et DESCHAMPS (8) et choisi d'opérer à température élevée ( $T > 95^\circ\text{C}$ ) pour fixer Fe le plus complètement possible.

Nous ensuite étudié la fixation de Sb, Fe et Cr en fonction de la concentration en  $\text{HNO}_3$  de la solution. Les résultats font l'objet de la courbe A-1 et indiquent qu'il faut utiliser une solution diluée en  $\text{HNO}_3$  (0,1 N).

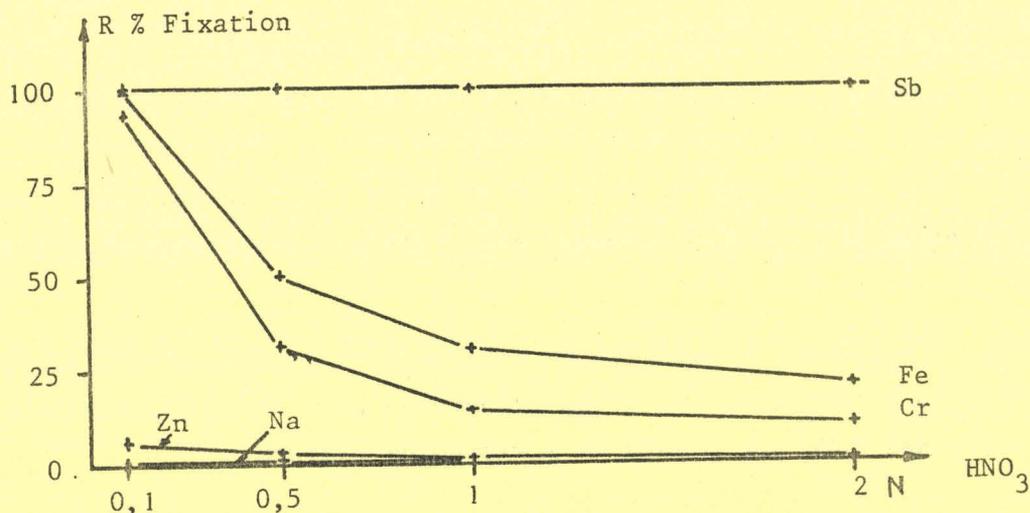


Figure A - 1

Fixation de Sb, Fe et Cr sur  $\text{SnO}_2$

Pour ces conditions des essais de fixation ont été réalisés pour d'autres éléments et ont donné les résultats suivants (tableau A-1) :

Elément	Cr	Fe	Sb	Zn	Co	Na	K	Cu
% de fixation	91	99	100	8	20	0	0	41

TABLEAU A - 1

$\text{SnO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  0,1 N T > 95°C

## Remarques

• Les fixations ont toujours été effectuées sans entraîneur. En effet les capacités de rétention des fixateurs minéraux sont souvent très inférieures à celles des résines échangeuses d'ions. De façon globale les quantités fixées sur 1 g de produit étaient de l'ordre de quelques  $\mu\text{g}$ .

• L'élément Sb présente une très grande facilité d'adsorption sur le verre et il n'est pas rare de constater que 30 % de l'activité du  $^{124}\text{Sb}$  se fixe sur la verrerie utilisée. Pour éviter ce phénomène nous avons systématiquement utilisé du matériel en polypropylène sur lequel nous avons pu tester l'absence totale d'absorption de Sb.

• Pour les trois fixateurs minéraux étudiés nous avons vérifié que la matrice Mg n'était pas retenue. Des essais de fixation ont été pour cela effectués en présence de 250 mg de Mg dans les 30 ml de la solution, sans que les rendements de fixation soient affectés.

### III - FIXATION DE Cr, K ET Sn SUR $\text{MnO}_2$ HYDRATE

Les possibilités de fixation de  $\text{MnO}_2$  sont très nombreuses en milieu HCl et  $\text{HNO}_3$  (10). Nous avons procédé à de nombreux essais de fixation dans ces deux milieux, cependant la séparation retenue présente l'avantage de s'effectuer dans le même milieu que la fixation précédente,  $\text{HNO}_3$  0,1 N.

Les rendements de séparation des éléments étudiés figurent dans le tableau suivant (A-II).

Elément	Cr	Ag	Sb	K	Fe	Sn
Rendement de fixation	98	99,5	97	31	78	48

TABLEAU A-II

Fixation sur  $\text{MnO}_2$  hydraté - Milieu 0,1 N  $\text{HNO}_3$  T = 60°C

Les travaux de GIRARDI (10) montrent que la fixation de Sn ne s'effectue pas à température ambiante et qu'elle est maximale à 60°C. Cette température a été adoptée pour l'ensemble des séparations.

#### IV - FIXATION DE Na ET K SUR $\text{Sb}_2\text{O}_5$ HYDRATE

De nombreux travaux ont été consacrés à la fixation de Na sur  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (10 à 13). En effet le rendement de séparation de cet élément s'avère extrêmement élevé, de plus on a montré (13) que les autres alcalins pouvaient également être fixés.

Nous avons repris ces méthodes pour séparer sélectivement Na des autres impuretés, puis nous avons également retenu ce procédé pour fixer K. Suivant la concentration en HCl de la solution plusieurs éléments peuvent également être fixés partiellement (fig. A-2).

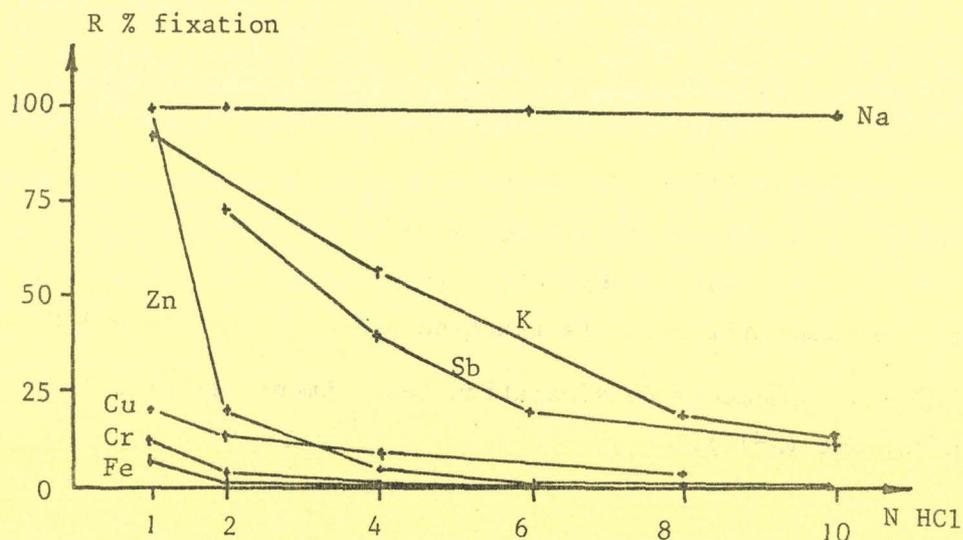


Figure A-2

Fixations sur  $\text{Sb}_2\text{O}_5$

Des essais ont montré qu'en milieu  $\text{HClO}_4$  les possibilités de fixation des éléments autres que les alcalins sont plus importantes (fixation complète pour Fe et Sb en milieu  $\text{HClO}_4$  1 N). Ceci permet d'envisager d'utiliser ce fixateur dans d'autres types de séparation.

## BIBLIOGRAPHIE SEPARATIONS CHIMIQUES

- 1 - H. BODE, *Z. Anal. Chem.*, 143, (1954) p. 182.
- 2 - H. BODE et K.J. TUSCHE, *Z. Anal. Chem.*, 157, (1957) p.415.
- 3 - J. STARY et R. BURCL, *Radiochem. Radioanalyt. Letters*, 7, (1971) p. 235.
- 4 - V. RAVNIK, M. DERMELJ, L. KOSTA, *Journal of Radioanal. Chemistry*, 20, (1974) p. 443.
- 5 - A. WYTENBACH et S. BAJO, *Analytical Chemistry*, 47, (1975) p. 1813.
- 6 - S. BAJO et A. WYTENBACH, *Analytical Chemistry*, 48, (1976) p. 902.
- 7 - F. GIRARDI, R. PIETRA, E. SABBIONI, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. (5), (1970) p. 141.
- 8 - C. CLEYRERGUE et N. DESCHAMPS, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. 17, (1973), p. 139.
- 9 - C. CLEYRERGUE, N. DESCHAMPS, H. JAFFREZIC, B. VIALATTE, S. ALEXANDROV, J.N. BARANDON, I.N. BOURRELLY, *Radiochem. Radioanal. Letters*, vol. 6, (1971) p. 15.
- 10 - F. GIRARDI, R. PIETRA et E. SABBIONI, *Rapport Euratom*, EUR 4287 e (1969).
- 11 - F. GIRARDI, E. SABBIONI, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. 1, (1968) p. 169.
- 12 - S.S. KRISHNAN, D.R. CRAPPER, *Radiochem. Radioanal. Letters*, vol. 20, (1975) p. 287.
- 13 - I.N. BOURRELLY, C. CLEYRERGUE, N. DESCHAMPS, H. JAFFREZIC, B. VIALATTE, S. ALEXANDROV, B.N. BARRANDON, *Radiochem. Radioanal. Letters*, vol. 5, (1970) p. 43.

A N N E X E

MOYENS INFORMATIQUES

I GENERALITES SUR LES MOYENS INFORMATIQUES UTILISES

I.1. Système opératoire

I.2. Fichiers

I.3. Unités de mémoire

I.4. Programmes

I.5. Bibliothèques

II TRAITEMENT EN TEMPS PARTAGE

II.1. Avantages de l'utilisation du Temps Partagé

II.2. Limitations du Temps Partagé

III CONSTITUTION D'UNE BIBLIOTHEQUE DE SOUS-PROGRAMME  
UTILISABLE EN TEMPS PARTAGE

III.1. La bibliothèque F4LIB

III.2. Elaboration de la bibliothèque BIB

III.3. Introduction des sous-programmes dans la  
bibliothèque BIB

IV LES PROGRAMMES D'INTRODUCTION DES DONNEES

IV.1. Particularités de ces programmes

IV.2. Sous-programme GOP1

IV.3. Sous-programme GOP2

IV.4. Sous-programme GOP3

V COMMANDES SECONDAIRES CATALOGUEES

## I - GENERALITES SUR LES MOYENS INFORMATIQUES UTILISES

I - 1. SYSTEME OPERATOIRE

C'est un ensemble de programmes qui organisent les travaux confiés à la machine afin d'augmenter la puissance et les possibilités de celle-ci.

Les principales fonctions du Système sont l'enchaînement des tâches (moniteur), la mise en oeuvre des "processeurs" (compilateurs, gestion des fichiers, etc...), le contrôle des entrées-sorties et la prise en charge des incidents.

L'utilisateur communique avec le système par le langage de commande qui permet de décrire l'enchaînement des différentes étapes qui composent un travail et d'assigner par l'intermédiaire d'étiquettes logiques une référence aux périphériques et aux fichiers nécessaires au déroulement du travail.

C'est donc par le langage de commande qu'on met en oeuvre les "processeurs" du Système. Ceux-ci comportent, outre les compilateurs et éditeurs de liens traditionnels de nombreux programmes utilitaires qui permettent de gérer les fichiers de l'utilisateur.

L'exploitation des travaux confiés au Système peut se dérouler suivant deux modes de traitement :

- L'exécution classique par lots ("BATCH") subdivisée en classes de travail suivant l'importance des "ressources" demandées

- L'exploitation du "Temps Partagé" qui permet à l'utilisateur de demander l'exécution sans délai apparent de programmes pour lesquels le terminal joue le rôle d'organe d'entrée-sortie. Une des principales singularités de ce procédé réside dans son caractère "conversationnel".

I - 2. FICHIERS

On distingue :

- Les fichiers temporaires dont la durée de vie est limitée à l'exécution d'une commande. Ils permettent de conserver des données qui ne pourraient pas résider dans leur totalité en mémoire centrale. Ils ne portent pas de nom.

- Les fichiers permanents. On les identifie par le nom que leur attribue l'utilisateur. Ils sont conservés sur une portion du disque-système allouée à l'utilisateur (PDP).

De plus, pour tous les fichiers la notion de structure est très importante car elle permet de "spécialiser" l'emploi de ces fichiers.

La structure regroupe l'agencement des informations dans le fichier, qui est le découpage en blocs et articles de ces informations, et l'organisation, qui indique de quelle façon sont rangés dans le fichier ces blocs et articles.

Il existe quatre types d'organisation des fichiers :

- consécutive : on accède aux articles ou aux blocs du fichier de façon séquentielle à partir du début.
- indexée : chaque article est défini par une clé qui est inscrite à l'intérieur de l'article lui-même et qui permet d'y accéder directement. Ce type de fichier est surtout utilisé en "Temps partagé" pour manipuler des programmes. Les numéros des lignes sont les clés des articles.
- partitionnée : le fichier est découpé en partitions identifiées par leur clé ou nom, et de longueur variable. Le contenu de chaque partition est un groupe d'articles d'organisation consécutive. Ce type de fichier est conçu principalement pour la gestion des bibliothèques.
- directe : la notion d'article disparaît (format indéfini). Un fichier de ce type est un ensemble de blocs. Chacun d'eux est accessible à partir de son numéro par rapport au début du fichier et il est possible de transférer une longueur quelconque d'information à partir d'un début de bloc. Ce type de fichier permet, en utilisant les entrées-sorties directes du FORTRAN, de lire ou d'écrire un enregistrement (une liste de variables par exemple) par mot-machine et non par article. L'adresse du premier mot de cet enregistrement est alors l'espace évalué en mots, depuis l'origine du fichier. Nous avons beaucoup utilisé ce type d'organisation du fait de la simplicité de programmation.

### I - 3. UNITES DE MEMOIRE

Dans le cas des fichiers le Système utilise comme mesure du volume de mémoire occupé le quantum qui vaut 8192 octets (soit 2048 mots). Remarquons que lorsque la taille d'un fichier croît l'incrément minimum de volume attribué reste le quantum.

Par contre, lors de l'exécution d'un travail, l'utilisateur demande au Système l'attribution d'un certain espace dans la mémoire centrale (CORE) et d'un certain volume de mémoire de manoeuvre (SPDISC). Si le SPDISC s'exprime également en quanta, l'unité pour le CORE est la page-mémoire qui vaut 512 mots.

#### I - 4. PROGRAMMES

Un programme rédigé en langage symbolique (programme-source), pour être exécuté, doit être traduit en langage-machine par un programme traducteur (compilateur). En outre, ce dernier sert à la mise au point en signalant certaines erreurs à l'utilisateur. Le programme résultant (programme objet ROM) est stocké sur disque dans un fichier temporaire ou permanent. Ce résultat est repris par l'Editeur de liens dont le rôle essentiel est d'extraire des Bibliothèques du Système les sous-programmes (modules) requis par le compilateur et de les relier au programme principal. Le résultat est un fichier appelé "module de chargement exécutable" (LMEX) qui sera installé en mémoire centrale pour l'exécution.

On voit donc que le traitement de tout programme écrit en langage symbolique comporte normalement trois étapes consécutives.

L'assignation convenable des étiquettes logiques à des fichiers permanents permet, si on le désire de ne réaliser que certaines étapes du travail et de conserver le résultat de ces étapes. De même à partir de ces fichiers, lors d'une nouvelle exécution, certaines étapes pourront être sautées.

#### I - 5. BIBLIOTHEQUES

Une bibliothèque est destinée à conserver de façon facilement exploitable des sous-programmes utilisés avec une certaine fréquence. Ces sous-programmes ne sont plus en langage symbolique et n'apparaissent donc plus à la suite du programme principal. Ils ne sont donc plus modifiables. Ils constituent des Modules de chargement rééditables (LMED) qui, s'ils sont appelés par un programme principal, y seront incorporés, avant l'exécution par l'éditeur de liens.

Une bibliothèque constitue un fichier de type partitionné. Chaque LMED est une partition du fichier qui est identifié par son nom ou clé.

Deux types de bibliothèque sont à distinguer :

- Les Bibliothèques publiques qui comprennent d'une part les bibliothèques mettant à la disposition de tous les utilisateurs des programmes mathématiques (BIBMAT) ou des procédures de traitement standard (BIBUTI), d'autre part les bibliothèques associées à chaque compilateur (F4LIB). Celles-ci sont utilisées automatiquement lors de l'exécution d'un programme.

- Les Bibliothèques privées. Elles permettent à l'utilisateur de conserver ses propres sous-programmes sous une forme permettant un gain appréciable sur le temps total et sur l'espace mémoire nécessaires au traitement d'un programme utilisant des modules dans cette bibliothèque puisque ces modules sont déjà compilés et édités.

Les différentes options de l'éditeur de liens permettent à l'utilisateur de constituer et de mettre à jour ses bibliothèques de sous-programmes.

## II - TRAITEMENTS EN TEMPS PARTAGE

Seul, le Temps Partagé sur l'IRIS 80 autorise la lecture de données sur ruban perforé. Cette raison nous a contraints à l'origine, à utiliser ce mode de traitement. Par la suite, nous avons découvert les nombreux autres avantages de ce moyen.

### II - 1. AVANTAGES DE L'UTILISATION DU TEMPS PARTAGE

1°) Le caractère "conversationnel" du mode de traitement "temps partagé" et la priorité qui lui est accordée par le Système sont appréciables pour la mise au point des programmes car ils permettent à l'utilisateur d'interrompre l'exécution et d'intervenir dès qu'une erreur a été détectée. D'autre part ces qualités font du Temps Partagé un outil très pratique pour la gestion des fichiers de l'utilisateur.

2°) Certains types de traitements numériques que nous avons envisagés nécessitent l'appréciation et l'intervention directe de l'utilisateur pendant l'exécution. Nous prendrons comme exemple les programmes de corrections de dérive appliqués à certains spectres dans lesquels l'utilisateur prend connaissance de la valeur d'un test de convergence sur le terminal et peut ainsi décider de poursuivre ou d'interrompre le calcul itératif.

3°) Enfin nous pouvons citer comme un avantage du Temps Partagé le fait qu'il permet pratiquement d'accéder à toutes les fonctions du Système et particulièrement au mode de Traitement par Lot.

Par cet artifice on peut même, par Traitement par Lot interposé, utiliser des bandes magnétiques, non pas en Temps Partagé, mais du moins à partir du terminal.

## II - 2. LIMITATIONS DU TEMPS PARTAGE

1°) Le Temps Partagé ne bénéficie pas de toute la puissance de l'IRIS 80 et pour son fonctionnement le système opératoire lui accorde un espace limité d'unité centrale (40 pages/mémoire) et de mémoire-disque (30 quantas).

Ces limitations entraînent l'existence de processeurs spécialisés pour le Temps Partagé comme le compilateur simplifié ISFORTRAN et l'Editeur de liens !SLINK, qui, bien entendu, sont moins performants que leurs homologues du "Traitement par Lots".

2°) Un inconvénient majeur du Temps Partagé réside dans la faible cadence de lecture/écriture du terminal (10 caractères : seconde).

Ceci est surtout gênant pour l'entrée de nombreuses données du fait du caractère fréquent de cette opération. En dehors du temps de connexion élevé que cela implique, il faut signaler que le risque de perte du travail en cours, par suite d'incidents-machine, est d'autant plus élevé que le temps nécessaire à la lecture est important ; ceci a nécessité un artifice de traitement lors de la programmation de l'entrée de nos données.

3°) Un inconvénient supplémentaire est apparu lorsque nous avons voulu utiliser en Temps Partagé une bibliothèque de programmes. En effet, tout programme nécessite à l'édition de liens l'accès à la "bibliothèque-système" associée au langage FORTRAN utilisé (F4LIB). Alors qu'en Traitement par Lot l'éditeur (!LINK) permet de consulter jusqu'à 5 bibliothèques, en Temps Partagé l'éditeur imposé (!SLINK) ne donne accès qu'à une seule bibliothèque. Celle-ci ne peut donc être que F4LIB et tout accès à une bibliothèque privée se trouve de ce fait interdit. Nous verrons dans le paragraphe suivant comment nous avons tourné cette difficulté.

## III - CONSTITUTION D'UNE BIBLIOTHEQUE DE SOUS-PROGRAMMES

## UTILISABLE EN TEMPS PARTAGE

III - 1. LA BIBLIOTHEQUE F4LIB

La bibliothèque-système publique F4LIB associée aux compilateurs FORTRAN est obligatoirement utilisée lors de l'emploi des commandes secondaires d'exécution d'un programme FORTRAN. Elle contient en effet les fonctions externes usuelles du FORTRAN appelées lors de l'édition de liens de tout programme FORTRAN. On ne peut donc se passer de son emploi.

Nous avons obtenu le contenu exact de cette bibliothèque par le travail suivant :

```
!LIMIT (CORE,30)
!ASSIGN EI,FIL,(NAM,F4LIB),(STS,OLD),(UNT,AC,:BIB)
!REORGP LIST
```

Cette bibliothèque contient 237 partitions :

- Toutes les fonctions mathématiques usuelles : fonctions trigonométriques, racines carrées, fonctions exponentielles et logarithmiques etc... pour tous les types de variables (réels simple et double précision, entiers, complexes).

- Des procédures nécessaires au traitement interne, par exemple :

- des entrées-sorties du langage FORTRAN (ordres PRINT, READ, BUFFER IN...)

- des interruptions provoquées par le compilateur ou survenant pendant l'exécution (traitement d'incident type 'FORTRAN RUN-TIME ERROR...etc).

L'emploi de ces procédures ne nécessite pas l'intervention de l'utilisateur. Leur utilisation "transparente" se fait implicitement selon les besoins du programme. Beaucoup d'entre elles sont élémentaires et occupent une place très réduite. Elles sont très souvent groupées dans une seule partition du fichier (jusqu'à 30 procédures dans une partition) et au total ces procédures (186) occupent 39 partitions.

### III - 2. ELABORATION DE LA BIBLIOTHEQUE BIB

Nous avons imaginé d'ajouter le rôle de F4LIB à la fonction première de notre bibliothèque BIB qui est de conserver nos sous-programmes sous forme de modules de chargement rééditables. Cette nouvelle structure permet alors de faire fonctionner en Temps Partagé un programme principal sans utiliser F4LIB.

Nous avons envisagé tout d'abord de copier simplement le contenu de F4LIB sur notre PDP et d'ajouter ensuite nos sous-programmes, sous forme de LMED. Cette opération s'est avérée tout à fait irréalisable du fait du très gros volume du fichier F4LIB (40 quantas environ). L'opération de copie sur le PDP à elle seule était déjà impossible. A l'examen de la liste des clés de F4LIB (6 a) nous avons constaté qu'un grand nombre de fonctions FORTRAN nous étaient inutiles, par exemple les fonctions trigonométriques naturelles et hyperboliques ainsi que toutes les fonctions faisant appel aux nombres complexes.

Nous avons donc opéré la copie, une à une, de toutes les partitions qui nous semblaient nécessaires.

Pour le cas des fonctions mathématiques usuelles le choix était simple ainsi que pour certaines procédures d'entrées-sorties particulières du FORTRAN que nous voulions utiliser (WRITE et READ DISC, ENCODE, DECODE). Par contre, dans le cas des procédures FORTRAN "transparentes" à l'utilisateur, il était difficile de savoir, a priori, si certaines de ces procédures pouvaient être abandonnées. Nous avons vérifié que toutes les procédures de ce genre étaient appelées par un programme et qu'il fallait donc toutes les recopier.

Ces copies ont été réalisées en Traitement partagé par le travail suivant :

```

!LIMIT (CORE,30)
!ASSIGN EI,FIL,(NAM,F4LIB),(STS,ØLD),(UNT,AC,:BIB)
!ASSIGN A,MTN,FIL
!FMGF EXTRACT,(KEY,203),(ØPØ,A)
!ASSIGN EØ,FIL,(NAM,BIB),(STS,MØD)
!FMGF INCLUDE,(KEY,203),(SYN,EXIT),(ØPI,A)

```

Exemple d'une étape de la création de BIB : introduction de la partition 203, synonyme EXIT.

Dans l'étape (1) le processeur !FMGE extrait de F4LIB la partition 203 et la copie dans le fichier temporaire consécutif d'étiquette logique A.

L'étape (2) introduit le contenu de ce fichier dans BIB sous forme d'une nouvelle partition de nom 203 (avec comme synonyme EXIT).

Finalement, nous avons recopié 57 partitions sur les 237 que contient F4LIB. L'espace ainsi occupé par le fichier BIB ne contenant pas encore nos sous-programmes est de 7 quantas alors que F4LIB entière occupe une quarantaine de quantas.

### III - 3. INTRODUCTION DES SOUS-PROGRAMMES DANS LA BIBLIOTHEQUE BIB

Un des rôles de l'éditeur de liens !LINK est de permettre la création et la mise à jour des bibliothèques des utilisateurs. Pour cela on utilise des options spécialisées de l'éditeur comme le montre le travail suivant :

- Introduction d'un sous-programme de nom CALCUL dans la bibliothèque BIB

```
!LIMIT (CORE,50)
!FORTRAN SI,LS,GO,NMP
}
Programme source du sous-programme CALCUL
!ASSIGN LM,FIL,(NAM,BIB),(STS,MOD)
!LINK
:OPTION (LIB,CALCUL),(NOSYSLIB),(REL)
```

L'option (LIB,CALCUL) introduit le nom de la clé de la nouvelle partition (nom du sous-programme) dans BIB. (NOSYSLIB) indique à l'éditeur que l'élaboration de ce LMED doit s'effectuer sans recherche dans la bibliothèque-système des références aux fonctions FORTRAN. Cette dernière étape sera effectuée par l'éditeur au moment d'insérer le sous-programme entier dans le programme principal (d'où le nom de module rééritable). (REL) précise que le module bâti doit être "relatif" (en Anglais relocatable) c'est-à-dire que son chargement dans la mémoire centrale pour exécution s'effectue à une adresse variable fournie par le système. Ce procédé permet de réutiliser ce module tel quel en cas de changement de configuration du système opératoire.

IV - LES PROGRAMMES D'INTRODUCTION DES DONNEES

Ils sont au nombre de trois. Les deux premiers programmes (GOP1, GOP2) permettent d'introduire dans un fichier direct sur disque des spectres et leurs paramètres et de contrôler les données fournies. Le troisième (GOP3) a pour rôle de relire ou de modifier le contenu de fichiers existants.

Ce sont des programmes principaux, au sens FORTRAN, qui ne font appel qu'à deux fonctions très spécialisées de notre bibliothèque (KORR et ERRDATE). Aucun "calcul" complexe n'est effectué et l'utilisation fréquente de ces programmes a nécessité une structure particulière qui permet de les conserver sous un volume minimal (précompilation) : après leur mise au point en Temps Partagé, on a conservé le programme-objet définitif dans un fichier permanent. L'exécution de programmes de ce genre en Temps Partagé se fait au moyen de la commande secondaire !EXGO.

IV - 1. PARTICULARITES DE CES PROGRAMMES

• Afin de minimiser les conséquences d'une erreur de frappe, nous avons mis au point certaines séquences qui permettent de "rattraper" une telle erreur en détectant les données sans signification. Pour cela, la lecture des données s'effectue caractère par caractère. Après en avoir contrôlé la cohérence, le programme s'il ne détecte pas d'erreur, regroupe ces caractères et les convertit en valeur numérique, sinon il appelle une séquence de correction. Ce type de lecture a l'avantage d'autoriser l'introduction de tous les caractères du terminal et ne peut donc pas conduire, par suite d'une erreur de frappe, à l'abandon de l'exécution pour caractère incompréhensible.

Par contre, il est évident que certains paramètres dont la valeur numérique est erronée, ne peuvent être détectés par ce procédé.

A titre d'exemple, il est intéressant de considérer le cas de la lecture d'une ligne de données représentant dix canaux d'un spectre à introduire.

Ces données sont organisées de la façon suivante :

,XXXXXX,XXXXXX,.....,
6 chiffres 10 fois

Les caractères qui constituent la ligne sont, soit une virgule, soit un chiffre, à l'exclusion de tout autre caractère. De plus la ligne commence et finit par une ", " et les chiffres sont par bloc de dix.

Le programme vérifie ces diverses conditions puis convertit en un nombre entier chaque séquence de six chiffres juxtaposés.

Dans certains cas, il est possible de pousser plus loin la vérification de la signification des données introduites. Par exemple, l'introduction du paramètre "DATE" d'un spectre entraîne un contrôle de la valeur du jour, de l'heure et des minutes. Ce travail est réalisé par un sous-programme de la bibliothèque, "ERRDATE".

Dans un autre domaine, les programmes GOP2 et GOP3 procèdent à la vérification du symbole chimique caractérisant l'enregistrement. Pour cela, ils comparent le groupe de caractères du symbole et du nombre de masse qui le suit à ceux qui figurent dans la liste qu'ils possèdent. Cette identification permet alors d'attribuer automatiquement la période de l'isotope. Les enregistrements de mouvements propres et des mélanges de spectres, symbolisés respectivement par "MP" et "ME" entraînent l'attribution de la valeur 0 à la période.

- Les programmes comportent de très nombreux points de retour qui permettent constamment de corriger les valeurs introduites sans devoir relancer l'ensemble de l'exécution. En particulier, toute détection d'erreur par le programme entraîne l'impression d'un texte signalant cette erreur et le retour immédiat à une nouvelle introduction de la donnée erronée.

- Pour avoir accès à une donnée située dans le fichier, l'opérateur n'est pas tenu de connaître l'adresse de cette donnée en emplacement de mémoire (n° du mot). Il suffit d'indiquer le numéro de l'enregistrement, donc du spectre, contenant la donnée et de préciser le canal qu'on souhaite atteindre, défini par son numéro comme à l'habitude.

- Afin de posséder le maximum de renseignements sur le contenu d'un fichier de données, les programmes GOP2 et GOP3 fournissent à l'opérateur un tableau indiquant l'implantation en mémoire des différents enregistrements.

- Le paramètre "STATUT" de l'enregistrement permet de supprimer virtuellement un enregistrement dans le fichier. Ce paramètre possède les valeurs "ON" ou "OFF" en caractères alphanumériques.

La suppression réelle dans le fichier d'un enregistrement et son remplacement éventuel ne sont possibles que si les nouvelles données sont à la fois de même nombre et de même type que celles qu'elles remplacent (c'est-à-dire si les spectres comportent le même nombre de canaux).

Dans les programmes GOP2 et GOP3, toute substitution de spectres de ce genre est interdite. Nous avons préféré introduire les nouvelles données au bout du fichier. L'enregistrement à "effacer" reçoit alors la valeur "OFF" du paramètre "STATUT". Tout programme de calcul analysera cette valeur et refusera ainsi d'utiliser ces données.

#### IV - 2. LE PROGRAMME GOP1

La seule fonction de ce programme est de lire le nombre de spectres à introduire et de transférer ce nombre M dans le premier mot mémoire du fichier. Mais son rôle essentiel est de permettre la création de ce fichier avec immédiatement un caractère permanent et la possibilité de procéder à sa sau-  
vegarde. En effet, un fichier nouveau de ce type conserve pendant l'exécution du programme un statut temporaire et n'existe au sens de "fichier permanent" que lorsque l'exécution est terminée (passage par l'instruction STOP). De ce fait, dans le cas d'une interruption du programme par suite d'une erreur quelconque à l'exécution ou d'une coupure inopinée en provenance du système, le fichier n'est pas créé et toutes les données qui y étaient déjà introduites sont perdues.

Nous avons donc conçu en deux parties (GOP1 et GOP2) le programme d'introduction des données de façon à garantir dès le début de la création du fichier, donc l'existence des données déjà introduites. En cas d'incident, il est possible de reprendre l'introduction des données par le programme GOP2 là où le travail avait été interrompu.

#### IV - 3. PROGRAMME GOP2

Le but essentiel de ce programme est d'introduire dans un fichier direct les enregistrements des spectres et de leurs paramètres.

##### FONCTIONNEMENT

Comme le montre en détail l'organigramme (fig.A.3), dès le début de l'exécution du programme l'opérateur choisit entre les deux options :

- introduction de nouvelles données
- remplacement d'un enregistrement par un nouveau jeu de données

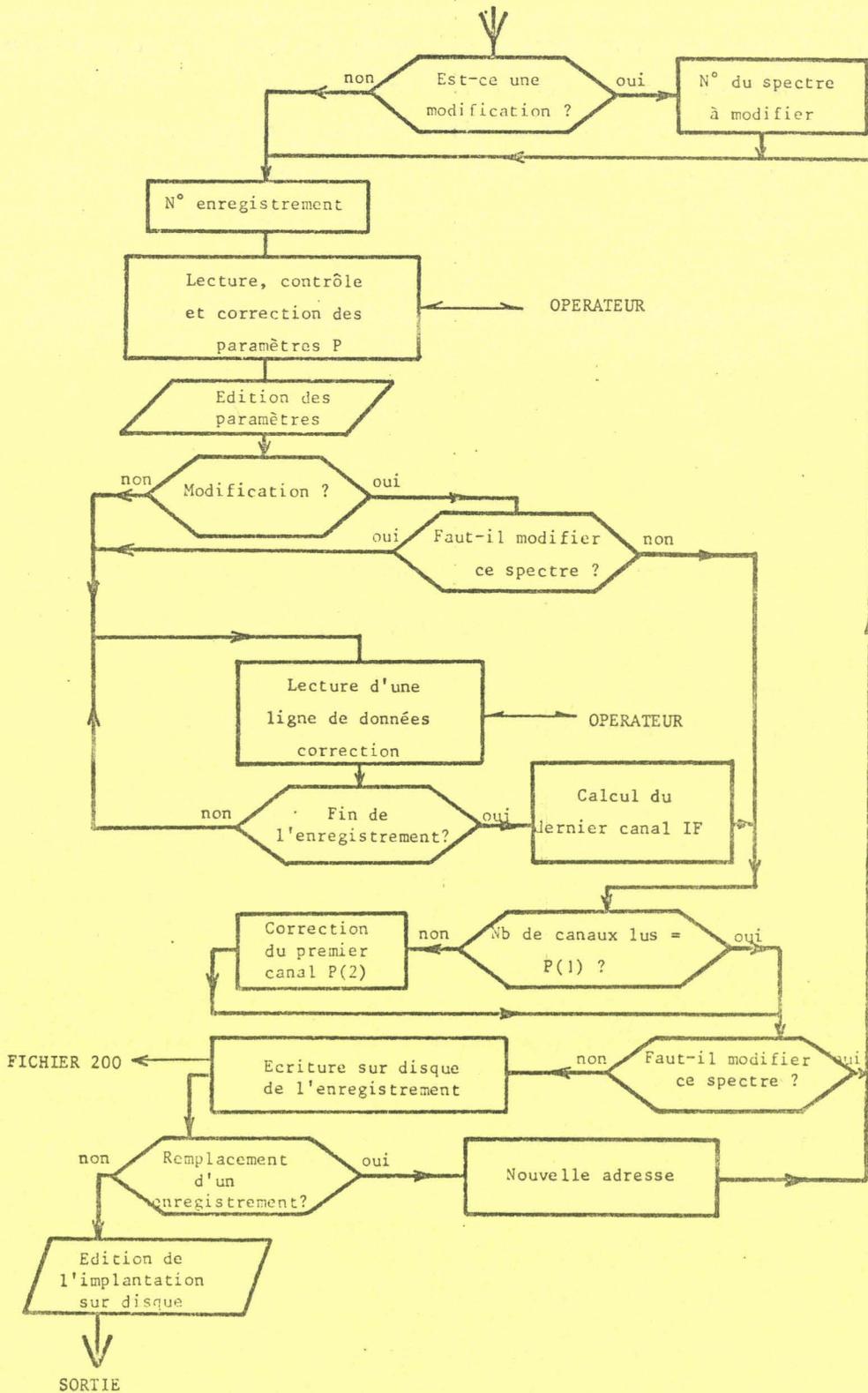


Figure A-3  
 Programme GOP2  
 Entrée des données

Ensuite cette introduction s'effectue en trois phases :

1) Introduction des paramètres. Ceux-ci sont contrôlés à chaque étape

2) Lecture du ruban perforé contenant le spectre. En cas d'erreur de perforation l'opérateur intervient pour introduire au clavier la valeur erronée. A la fin de cette phase le programme signale toute incompatibilité entre les paramètres introduits (nombre de canaux, numéro du premier canal etc...) et ceux qu'il a estimés d'après la lecture du ruban. Certaines corrections peuvent être introduites à ce niveau.

3) Modifications éventuelles dans l'enregistrement en cours.

Enfin lorsque l'opérateur ne demande plus de modifications le programme imprime le tableau d'implantation dans le fichier des enregistrements introduits.

#### IV - 4. PROGRAMME GOP3

Les fonctions principales de ce programme sont les suivantes :

- Il permet la relecture de l'analyse du contenu d'un fichier direct préalablement constitué

- Il autorise la correction de certains paramètres contenus dans ce fichier.

#### FONCTIONNEMENT

Au début de l'exécution, le programme GOP3 soumet à l'opérateur la liste des traitements possibles qui sont :

- impression totale du fichier
- impression d'un spectre particulier
- impression des paramètres se rapportant à un spectre particulier  
Correction éventuelle
- impression d'une zone dans un spectre
- impression d'un canal d'un spectre. Correction possible.

Pour effectuer le traitement l'opérateur doit fournir au programme des renseignements complémentaires tels que : numéro du spectre, emplacement du canal à traiter par exemple.

Une fois le traitement terminé, l'opérateur retrouve la possibilité d'effectuer de nouvelles corrections ou d'arrêter l'exécution du programme.

L'organigramme (fig.A.4) résume les différentes options offertes à l'opérateur pendant le déroulement du programme.

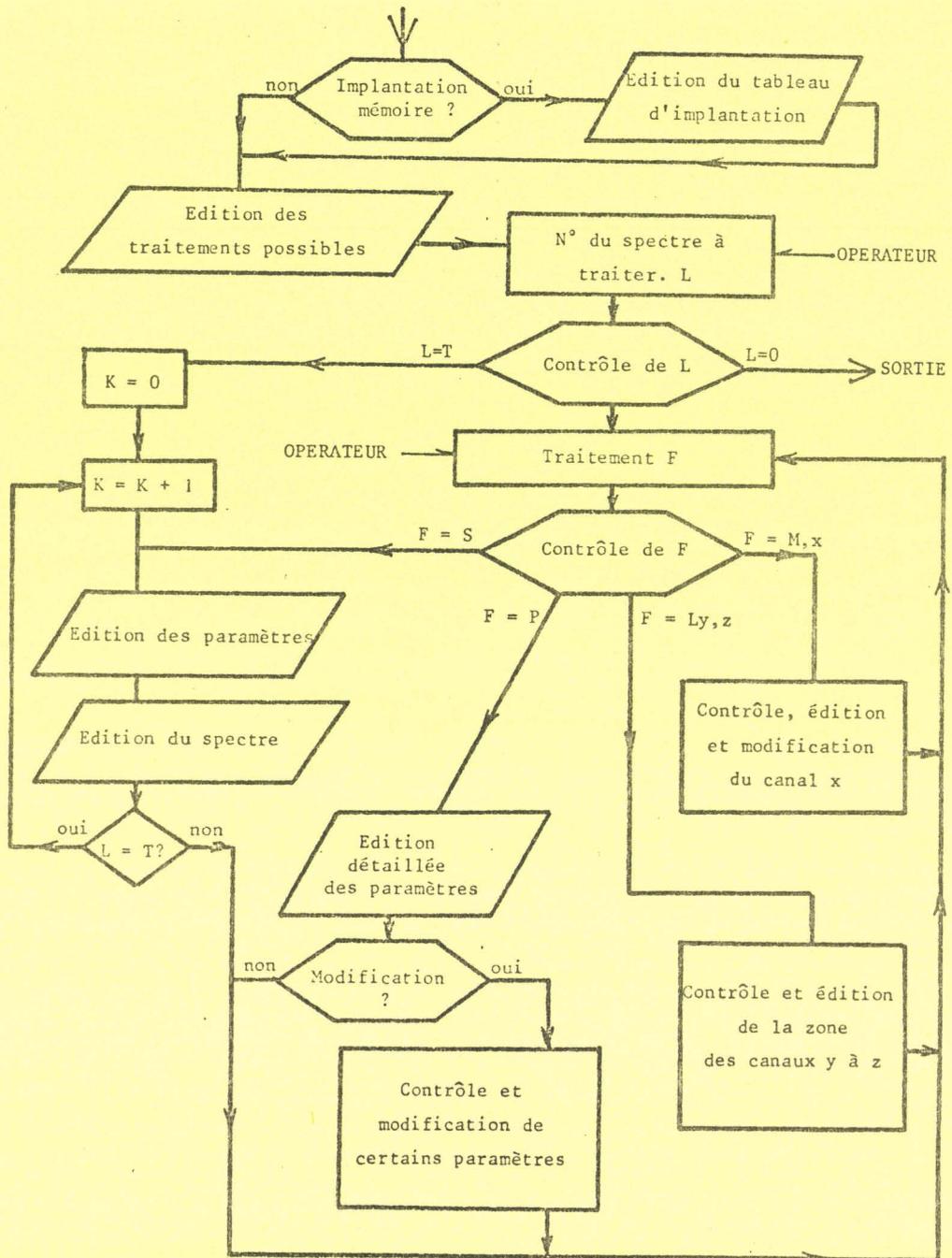


Figure A-4

Programme GOP3

Relecture et modification des données

V - COMMANDES SECONDAIRES CATALOGUEES

Nous reproduisons ci-dessous les principales commandes cataloguées que nous avons couramment utilisées.

- FBIB permet d'exécution en Temps Partagé d'un programme FORTRAN avec utilisation de notre bibliothèque BIB. Trois fichiers permanents d'organisation directe sont accessibles.

```

!LIMIT (CORE,35)
!ASSIGN USER,FIL,(NAM,DUM),(STS,NEW)
!SFORTRAN %OPTIONS
!ASSIGN L,FIL,(NAM,BIB),(STS,OLD)
!SLINK UNSAT/L,%OPTIONS
!ASSIGN 100,FIL,(NAM,%NEWDISC),(STS,NEW),(SIZ,%TAILLE),;
!      DCB,(ORG,D)
!ASSIGN 200,FIL,(NAM,%OLDDISC1),(STS,OLD),DCB,(ORG,D)
!ASSIGN 300,FIL,(NAM,%OLDDISC2),(STS,OLD),DCB,(ORG,D)
!RUN

```

- FBIB 2 est identique à FBIB mais utilise un fichier temporaire pour des échanges éventuels de résultats intermédiaires avec le programme.

```

!LIMIT (CORE,35)
!SFORTRAN %OPTIONS
!ASSIGN L,FIL,(NAM,BIB),(STS,OLD)
!SLINK UNSAT/L,%OPTIONS
!ASSIGN 100,FIL,(SIZ,%TAILLE)
!ASSIGN 200,FIL,(NAM,%OLDDISC1),(STS,OLD),DCB,(ORG,D)
!ASSIGN 300,FIL,(NAM,%OLDDISC2),(STS,OLD),DCB,(ORG,D)
!RUN

```

• FBIB 3. Commande identique mais utilisation d'un fichier séquentiel indexé (étiquette 1) en entrée de données.

```
!LIMIT (CORE,35)
!ASSIGN USER,FIL,(NAM,DUM),(STS,NEW)
!SFORTRAN %OPTIONS
!ASSIGN L,FIL,(NAM,BIB),(STS,OLD)
!SLINK UNSAT/L,%OPTIONS
!ASSIGN 1,FIL,(NAM,%DATA),(STS,OLD),DCB,(ORG,C),(FRM,V)
!ASSIGN 100,FIL,(NAM,%SORTIE),(STS,NEW),DCB,(ORG,D)
!ASSIGN 200,FIL,(NAM,%ENTREE),(STS,OLD),DCB,(ORG,D)
!RUN
```

• EXGO. Editions de liens et exécution d'un programme FORTRAN précompilé. Le programme objet est assigné à l'étiquette GO. C'est l'ordre de commande des programmes d'introduction des données.

```
!LIMIT (CORE,35)
!ASSIGN GO,FIL,(NAM,%NOMGO),(STS,OLD)
!ASSIGN L,FIL,(NAM,BIB),(STS,OLD)
!SLINK UNSAT/L
!ASSIGN 100,FIL,(NAM,%NEWDISC),(STS,NEW),(SIZ,%TAILLE),;
!      DCB,(ORG,D)
!ASSIGN 200,FIL,(NAM,%OLDDISC1),(STS,OLD),DCB,(ORG,D)
!ASSIGN 300,FIL,(NAM,%OLDDISC2),(STS,OLD),DCB,(ORG,D)
!RUN
```

• EXLM. Exécution d'un programme FORTRAN sous forme de module de chargement exécutable (Etiquette LM).

```
!LIMIT (CORE,30)
!ASSIGN LM,FIL,(NAM,%NOMLM),(STS,OLD)
!ASSIGN 100,FIL,(SIZ,%TAILLE)
!ASSIGN 200,FIL,(NAM,%OLDDISC1),(STS,OLD),DCB,(ORG,D)
!ASSIGN 300,FIL,(NAM,%OLDDISC2),(STS,OLD),DCB,(ORG,D)
!RUN
```

• REORG. Cette commande permet de réorganiser un fichier partitionné et de récupérer ainsi l'espace perdu par les partitions abandonnées. Elle est utilisée pour la gestion de la bibliothèque et du fichier :CATLGARDS contenant nos commandes secondaires.

```
!LIMIT (CORE,30)
!ASSIGN EI,FIL,(STS,OLD),(NAM,%NOM)
!ASSIGN A,MTN,FIL
!REORGP (OP0,A),DFL
!ASSIGN E0,FIL,(NAM,%NOM),(STS,NEW)
!FMGF COPY,(OPI,A)
```

• CLES. Editions des clés ou noms de partition des fichiers partitionnés.

```
!LIMIT (CORE,30)
!ASSIGN EI,FIL,(NAM,%NOM1),(STS,OLD)
!REORGP LIST
```

• SUP. Permet d'augmenter la taille d'un fichier séquentiel indexé (cas d'un programme-source important par exemple).

```
!LIMIT (CORE,30)
!ASSIGN EI,FIL,(NAM,%NOM1),(STS,OLD)
!ASSIGN E0,FIL,(NAM,%NOM2),(STS,NEW),(SIZ,(RST),%TAILLE),;
!      (RET,0),DCB,DLG
!REORGI LV2
```

SUBROUTINE LISS(S,T,N,A1,A2)

DIMENSION S(N),T(N)

DIMENSION Y(4),Z(4)

A1=0.

A2=0.

DØ 10 I=1,N

A1=A1+S(I)

10 T(I)=0.

DØ 2 K=1,4

I=K

5 CONTINUE

DØ 3 J=1,4

L=J-1

3 Y(J)=S(I+L)

A=Y(2)+2\*Y(3)+3\*Y(4)

B=Y(1)+Y(2)+Y(3)+Y(4)

C=A/5-.3\*B

D=.7\*B-.3\*A

Z(1)=D

Z(2)=C+D

Z(3)=2\*C+D

Z(4)=3\*C+D

DØ 4 J=1,4

L=J-1

4 T(I+L)=T(I+L)+Z(J)

I=I+4

IF(I.LT.N-3)GØTØ 5

IF(I.EØ.N+1)GØTØ 6

DØ 7 J=I,N

7 T(J)=T(J)+S(J)

6 IF(K.EØ.4)GØTØ 2

DØ 8 J=1,K

8 T(J)=T(J)+S(J)

2 CONTINUE

DØ 9 I=1,N

T(I)=T(I)/4.

9 A2=A2+T(I)

RETURN

END

EØF HIT



```

SUBROUTINE AFLEX(Y,MP,N,PARY,PARMP,R,NV,L,RES,IMP,*,*)
DIMENSION Y(N),MP(N)
REAL MP
LOGICAL B0L
INTEGER PARY(32),PARMP(32),U(2),STAR(2)
INTEGER VIRGULE,REP
DIMENSION P(31,2),RES(27),w(4)
DATA U,STAR/4H      ,4H      ,4H****,4H****/
DATA VIRGULE/4H,,,/
B0L=.TRUE.
RES(1)=R
I1=PARY(2)
IF(NV.NE.1)NV=2
KMP=PARY(2)-PARMP(2)
TMP=PARY(4)/PARMP(4)
IO=R
9  L1=1
   L2=31
   K=17-IO+I1
   IF(K.GE.8)G0T0 100
   IF(K.GT.0)L1=L1+K
   K=17+IO-N
   IF(K.GE.8)G0T0 100
   IF(K.GT.0)L2=L2-K
   D0 1 I=L1,L2
   K=IO+I-16
   J=K-I1+1
   P(I,1)=K
   P(I,2)=Y(J)-MP(J+KMP)
1  CONTINUE
   G=P(16,2)
   IZ=16
   D0 21 I=1,9
   J=11+I
   IF(P(J,2).LT.G)G0T0 21
   IZ=J
   G=P(J,2)
21 CONTINUE
   IF(IZ.EQ.16)G0T0 23
   IF(IZ.EQ.12)B0L=.FALSE.
   IF(IZ.EQ.20)B0L=.FALSE.
   IO=IO+IZ-16
   G0T0 9
23 X1=0.
   X2=0.
   IF(B0L)G0T0 24
   PRINT 304,U,STAR,U
   PRINT 25,IO
25 FORMAT(' ATTENTION...DECALAGE IMPORTANT!',/,
&' UN S0MMET EST TR0UVE AU CANAL',I4,/,
&' IMPRIMER 0 POUR CONTINUER,SIN0N',/,
&' DONNEZ M0I UN NOUVEAU S0MMET')
   PRINT 304,U,STAR,U
26 READ(105,304)REP
   REP=K0RR(REP,VIRGULE,&26)
   IF(REP.EQ.0)G0T0 24

```

```

IO=REP
RES(1)=REP
POL=.TRUE.
GOTO 9
24 R=IO
RT=R
IS=16
I=1
2 I=I+1
K=2*(I-(I/2)*2)-1
IS=IS+K*(I-1)
IF(IS.EQ.1)GOTO 20
IF(IS.EQ.30)GOTO 30
DO 3 J=1,4
3 W(J)=P(J-2+IS,2)
X=(2*W(2)-W(1)-W(3))/(3*W(2)-3*W(3)-W(1)+W(4))
IF(X.LT.0..OR.X.GT.1.)GOTO 2
IF(K)4,4,5
4 X1=X+P(IS,1)
GOTO 6
5 X2=X+P(IS,1)
6 IF(X1*X2.EQ.0.)GOTO 2
S=(X1+X2)/2.
IS=IO-PARY(2)+1
IG=-1
DO 41 IL=1,NV
K=IS
200 K=K+IG
DO 40 I=1,4
J=K+IG*(5-I)
E=Y(J-IG)-MP(J-IG+KMP)-Y(J)+MP(J+KMP)
IF(E.EQ.0.)E=1.
40 W(I)=E/ABS(E)
T=W(1)*(2.*W(1)*W(2)+W(1)*W(3)+4.*W(1)*W(4))
IF(T.NE.1.)GOTO 200
IF(IL-1)202,202,203
202 IV1=J
IV2=IV1+2*(IS-IV1)
GOTO 41
203 IF(IARS(IV2-J).LE.4)GOTO 201
NV=0
GOTO 41
201 IV2=J
41 IG=-IG
PENTE=(Y(IV2)-MP(IV2+KMP)-Y(IV1)+MP(IV1+KMP))/
&(IV2-IV1)
YO=(IS-IV1)*(Y(IV1)-MP(IV1+KMP)-Y(IV2)-MP(IV2+KMP))/
&(IV2-IV1)
YO=Y(IS)-MP(IS+KMP)-(Y(IV1)-MP(IV1+KMP)-YO)
SIGMA=(X2-X1)/2.
DS=PENTE*SIGMA*SIGMA/YO
SF=S+DS

```



```

RES(2)=X1
RES(3)=X2
RES(4)=SIGMA
RES(5)=2.355*SIGMA
RES(6)=S
RES(7)=SF
RES(8)=PENDE
RES(9)=Y0
RES(10)=NV
RES(11)=IV1+PARY(2)-1
RES(12)=IV2+PARY(2)-1
IF(L.NE.0)GOTO 10
R=SF
L=INT(2.*SIGMA+.5)
GOTO 11
10 H=SF-R
IF(H.LT..5)GOTO 11
R=SF
11 IS=INT(R+.5)-PARY(2)+1
RES(13)=L
RES(14)=IS+PARY(2)-1
A=Y(IS)-.5*(Y(IS+L)+Y(IS-L))
IT=IS+KMP
B=MP(IT)-.5*(MP(IT+L)+MP(IT-L))
DO 7 I=1,L
A=A+Y(IS+I)+Y(IS-I)
7 B=B+MP(IT+I)+MP(IT-I)
R=R*TMP
D=A-B
SD=SQRT(A+R*TMP)
Z1=Y(IS+L)+Y(IS-L)
LHF=L+.5
T=LHF*Z1
ST=LHF*LHF*Z1
SURF=A-T
SSURF=SQRT(SD*SD+ST*ST)
IS=IS+PARY(2)-1
R=T/D
Z=R/SURF
Q=(1.+LHF*R)/((1.-R)*(1+2.*Z*TMP))
Q=SQRT(Q)
RES(15)=D
RES(16)=SD
RES(17)=196*SD/D
RES(18)=T
RES(19)=ST
RES(20)=196*ST/T
RES(21)=SURF
RES(22)=SSURF
RES(23)=196*SSURF/SURF
RES(24)=R
RES(25)=R
RES(26)=Z
RES(27)=Q
IF(IMP.EQ.0)GOTO 250

```

```

PRINT 304,U,U,STAR,U
304 FØRMAT(2A4)
PRINT 105,(PARY(I),I=13,30)
105 FØRMAT(18A4)
PRINT 304,U,STAR,U
PRINT 78,RES(1),RT
78 FØRMAT(' SØMMET FØURNI= CANAL',I4,/,
&' SØMMET TRØUVE= CANAL',I4)
PRINT 79,(RES(I),I=2,9)
79 FØRMAT(' X1=',F8.3,' X2=',F8.3,' SIGMA=',F8.3,
&' LMH=',F8.3,/, ' SØMMET XG',F8.3,' SØMMET XF=',F8.3,/,
&' PENTE R=',F6.1,' CPS / CANAL Y0=',I10)
IF(NV.EQ.2)GØTØ 110
PRINT 80
80 FØRMAT(' PAS DE VALLEE DRØITE... ',/,
&' LA VALEUR SYMETRIQUE DE IV1 EST RETENUE PØUR IV2.')
110 PRINT 51,(RES(I),I=10,14)
51 FØRMAT(' NV=',I2,' IV1=',I4,' IV2=',I4,/,
&' ECART D''INTEGRATION=',I3,' CANAUX CANAL CENTRAL='
&,I4)
PRINT304,U,STAR,U
PRINT 82,(RES(I),I=15,17)
82 FØRMAT(' SURFACE TØTALE=',6X,F10.1,T40,
&' SIGMA D=',F7.1,' DD/D=',F5.2,'%')
PRINT 83,(RES(I),I=18,20)
83 FØRMAT(' SURFACE TRAPEZE=',5X,F10.1,T40,
&' SIGMA T=',F7.1,' DT/T=',F5.2,'%')
PRINT 84,(RES(I),I=21,23)
84 FØRMAT(' SURFACE FINALE= S=D-T=',F10.1,T40,
&' SIGMA S=',F7.1,' DS/S=',F5.2,'%')
PRINT 85,(RES(I),I=24,27)
85 FØRMAT(' MP=',F6.1,/, ' RAPPØRT T/D=',F6.2,/,
&' RAPPØRT B/SURF=',F7.4,/, ' FACTEUR Q=',F6.3)
250 RETURN
100 PRINT 101
101 FØRMAT('PIC NØN TRØUVE!')
RETURN 1
20 PRINT 102
102 FØRMAT('X1 NØN TRØUVE...')
RETURN 2
30 PRINT 103
103 FØRMAT('X2 NØN TRØUVE...')
RETURN 2
END

```



```

SUBROUTINE AJUST(Y,YP,N,P1,P2,R,T)
DIMENSION Y(N),YP(N)
INTEGER P1(32),P2(32)
M=0
D0 10 I=1,32
10 P2(I)=P1(I)
D0 11 I=1,N
11 YP(I)=0.
L1=P2(3)-P2(2)+1
D0 1 I=1,N
X=(I-T)/R
IF(X.LT.1)G0T0 4
IF(X.GT.L1)G0T0 5
IF(X.LT.2)G0T0 2
IF(X.GT.(L1-1))G0T0 3
L=INT(X)-1
A=Y(L+1)-Y(L)
B=Y(L+2)-Y(L)
V=X-L
Z=(B/2-A)*V*V+(2*A-B/2)*V+Y(L)
V=V-1
A=Y(L+2)-Y(L+1)
B=Y(L+3)-Y(L+1)
Z=(Z+(B/2-A)*V*V+(2*A-B/2)*V+Y(L+1))/2
YP(I-M)=Z
G0T0 1
2 A=Y(2)-Y(1)
B=Y(3)-Y(1)
V=X-1
YP(1)=(B/2-A)*V*V+(2*A-B/2)*V+Y(1)
G0T0 1
3 A=Y(L1-1)-Y(L1-2)
B=Y(L1)-Y(L1-2)
V=X-(L1-2)
YP(I-M)=(B/2-A)*V*V+(2*A-B/2)*V+Y(L1-2)
5 P2(3)=P2(3)-L1+I
IF(P2(5).NE.0)P2(5)=INT((P2(5)+T)*R+.5)
IF(P2(6).NE.0)P2(6)=INT((P2(6)+T)*R+.5)
IF(P2(7).NE.0)P2(7)=INT((P2(7)+T)*R+.5)
G0T0 100
4 M=M+1
P2(2)=P2(2)+1
IF(P2(5).NE.0)P2(5)=INT((P2(5)+T)*R+.5)
IF(P2(6).NE.0)P2(6)=INT((P2(6)+T)*R+.5)
IF(P2(7).NE.0)P2(7)=INT((P2(7)+T)*R+.5)
1 CONTINUE
100 RETURN
END

```

```

SUBROUTINE RESL(A,Y,B,C,X,DX,Q,PY,PB,N,M,M1,IP,IH,IB,NP)
DIMENSION A(N,M1),Y(N),B(N),C(N)
INTEGER PY(NP),C(NP,M),PB(NP)
INTEGER P(32)
DOUBLE PRECISION X(M1),DX(M1)
TMP=PR(4)
DO 28 I=1,M1
28 X(I)=0.
   ITR=1
   WRITE DISC 100,1,PY,Y,Q,A,PR,B
100 CONTINUE
   DO 6 J=1,M
   ID=MAXO(IH,Q(2,J),PY(2),PB(2),0)
6   IF=MINO(IR,C(3,J),PY(3),PB(3),N)
   L=IF-ID+1
   DO 7 I=1,L
   IC=I+ID-PY(2)
   IA=I+ID-PB(2)
   V=Y(IC)
   U=R(IA)
   IF(V.LE.0.)V=.00001
   IF(U.LE.0.)U=.00001
   Y(I)=V
   R(I)=U
   DO 7 J=1,M
   IE=I+ID-Q(2,J)
   W=A(IE,J)
   IF(W.LE.0.)W=.00001
7   A(I,J)=W
   K=L+1
   IF(K.GT.N)GOTO 9
   DO 8 I=K,N
   Y(I)=.00001
   R(I)=.00001
   DO 8 J=1,M
8   A(I,J)=.00001
9   CONTINUE
   PY(1)=L
   PY(2)=ID
   PY(3)=IF
   PR(1)=L
   PR(2)=ID
   PR(3)=IF
   DO 10 J=1,M
   Q(1,J)=L
   Q(2,J)=ID
10  Q(3,J)=IF
   IF(M1-(M+2))300,301,302
301 L1=L-1
   K1=M+1
   K2=M+2
   Z=Y(2)-Y(1)
   A(1,K1)=Z*ID
   A(1,K2)=Z
   Z=Y(L)-Y(L-1)
   A(L,K1)=Z*IF
   A(L,K2)=Z

```



```

D0 1 I=2,L1
Z=(Y(I+1)-Y(I-1))/2.
A(I,K1)=Z*(I+ID-1)
1 A(I,K2)=Z
G0T0 300
302 L1=L-1
D0 45 J=1,M
K1=M+2*J-1
K2=K1+1
Z=A(2,J)-A(1,J)
A(1,K1)=Z*ID
A(1,K2)=Z
Z=A(L,J)-A(L1,J)
A(L,K1)=Z*IF
A(L,K2)=Z
D0 4 I=2,L1
Z=(A(I+1,J)-A(I-1,J))/2.
A(I,K1)=Z*(I+ID-1)
4 A(I,K2)=Z
45 C0NTINUE
300 IF(IP-1)12,12,11
12 C0NTINUE
D0 20 I=1,L
C(I)=1.
IF(IP.E0.0)G0T0 20
C(I)=1./Y(I)
20 C0NTINUE
G0T0 50
11 C0NTINUE
D0 21 I=1,L
H=PY(4)/TMP
C(I)=Y(I)+B(I)*H*(H+1.)
D0 22 J=1,M
H=0(4,J)/TMP
R=X(J)*X(J)*(A(I,J)+B(I)*H*(H+1.))
22 C(I)=C(I)+R
21 C(I)=1./C(I)
50 PRINT 24,ITR
24 F0RMAT(' ITERATION N0 ',I4)
CALL PRESS(A,L,M1,N,M1)
CALL MCP (Y,A,C,X,DX,L,M1)
WRITE DISC 400,1,L
IAK=2+(ITR-1)*N*2
WRITE DISC 400,IAK,C,Y
PRINT 23
23 F0RMAT(' ON C0NTINUE ?')
READ(105,25)IT
25 F0RMAT(I4)
IF(IT.E0.0)G0T0 200
ITR=ITR+1
READ DISC 100,1,PY,Y,Q,A,PB,B
IF(M1-(M+2))100,150,170
150 DG=1./(1.-X(M+1))
DZ=X(M+2)/DG
PRINT 76,DG,DZ
76 F0RMAT('CPLX: DG=',F7.4,' DZ=',F8.3)
CALL AJUST(Y,C,N,PY,P,DG,DZ)

```

48  
1977

```
D0 51 I=1,32
51 PY(I)=P(I)
D0 52 I=1,N
52 Y(I)=C(I)
WRITE DISC 100,1,PY,Y
G0T0 100
170 CONTINUE
D0 40 J=1,M
DG=X(J)/(X(J)+X(2*J+1))
DZ=-X(2*J+2)/X(J)
X(J)=X(J)*X(J)/(X(J)+X(2*J+1))
PRINT 77,J,DG,DZ,X(J)
77 FORMAT(' ETALON',I3,' DG=',F7.4,' DZ=',F8.3,' X=',F9.5)
D0 41 I=1,32
41 P(I)=Q(I,J)
D0 42 I=1,N
42 C(I)=A(I,J)
CALL AJUST(C,Y,N,P,PY,DG,DZ)
D0 43 I=1,32
43 Q(I,J)=PY(I)
D0 44 I=1,N
44 A(I,J)=Y(I)
40 CONTINUE
IDS=(N+32)+1
READ DISC 100,1,PY,Y
WRITE DISC 100,IDS,0,A
G0T0 100
200 RETURN
END
```

```

SUBROUTINE MCP (Y,A,T,X,DX,N,M)
DIMENSION A(N,M),Y(N),T(N)
DOUBLE PRECISION X(M),DX(M)
DOUBLE PRECISION C(6,6),R(6),AB(6,12),C1(6,6),BB(6,12)
DO 2 I=1,M
S=0.
DO 3 J=1,N
S=S+A(J,I)*Y(J)*T(J)
R(I)=S
3 CONTINUE
2 CONTINUE
DO 4 I=1,M
DO 8 J=1,M
S=0.
DO 5 K=1,N
S=S+A(K,I)*A(K,J)*T(K)
5 CONTINUE
C(J,I)=S
8 CONTINUE
4 CONTINUE
DO 108 I=1,M
DO 108 J=1,M
108 AB(I,J)=C(I,J)
ID=M+1
IF=M*2
DO 113 I=1,M
DO 113 J=ID,IF
113 AB(I,J)=0.
DO 109 I=1,M
J=M+I
109 AB(I,J)=1.
DO 111 K=1,M
DO 114 J=1,IF
114 BR(K,J)=AB(K,J)/AB(K,K)
DO 112 I=1,M
IF(I.EQ.K)GOTO 112
DO 120 J=1,IF
120 BR(I,J)=AB(I,J)-AB(I,K)*BB(K,J)
112 CONTINUE
DO 115 I=1,M
DO 115 J=1,IF
115 AB(I,J)=BR(I,J)
111 CONTINUE
DO 140 I=1,M
DO 140 J=1,M
K=J+M
140 C1(I,J)=AB(I,K)
DO 6 I=1,M
S=0.
DO 7 K=1,M
7 S=S+C1(I,K)*R(K)
6 X(I)=S
MM=N-M
PRINT 54,N,M,MM
54 FORMAT('N=',I4,' M=',I4,' DDL=',I4)
S=0.
R=0.

```



```

W=0.
D0 50 I=1,N
U=0.
D0 51 J=1,M
51 U=U+X(J)*A(I,J)
V=Y(I)-U
Z=V*SQRT(T(I))
V2=V*V
Z2=Z*Z
R=R+V2
V=V+Z2
S=S+Z
50 T(I)=Z
60 FORMAT(I4,2F10.0,F12.4,2F12.2,F10.3,4E12.4)
S=S/N
R=R/MM
C=SQRT(2.*W)-SQRT(2.*MM-1.)
W=W/MM
U=0.
D0 53 I=1,N
V=T(I)-S
53 U=U+V*V
U=SQRT(U/MM)
PRINT 57,R,W,0,S,U
57 FORMAT(' X2=',F12.2,' X2N=',F10.2,' 0=',F10.2,
&' M=',F8.3,' S=',F8.3)
D0 52 J=1,M
Z=W*C1(J,J)
52 DX(J)=SQRT(Z)
D0 55 J=1,M
55 PRINT 56,J,X(J),DX(J)
56 FORMAT(' ETALON',I3,' :',F10.4,' + 0U -',F10.4)
C/
C/59 D0 59 J=1,M
58 PRINT 58,(C1(I,J),I=1,M)
58 FORMAT(6E11.4)
RETURN
END

```



CALCUL DE LA PERIODE DE DECROISSANCE.  
 DEUX SPECTRES EN ENTREE : Y1 ET Y2  
 DE PARAMETRES P1 ET P2, DIMENSION N.  
 R ET PR MOUVEMENT PROPRE.

```

SUBROUTINE PERIODE(Y1,Y2,P1,P2,N,R,PB)
DIMENSION Y1(N),Y2(N),R(N)
INTEGER P1(32),P2(32),PR(32),D(10)
DO 1 I=1,5
D(I)=P1(I+7)
1 D(I+5)=P2(I+7)
M=MINUTE(D,&100)
S1=0.
S2=0.
D1=0.
D2=0.
DO 2 I=1,N
S1=S1+Y1(I)+R(I)
S2=S2+Y2(I)+R(I)
D1=D1+Y(I)-R(I)
2 D2=D2+Y(I)-R(I)
E1=SQRT(S1)
E2=SQRT(S2)
PRINT 3,D1,E1,D2,E2
3 FORMAT('ACTIVITE DU SPECTRE 1',F9.1,' +0U-',
&F6.2,/, 'ACTIVITE DU SPECTRE 2',F9.1,' +0U-',F6.2)
H=D2/D1
DL=ALOG(H)
T=.693*M/DL
R=E1/D1+E2/D2
R=R/DL
E=R*T
PRINT 4,H,DL,T,E,R
4 FORMAT('RAPPORT=',F10.5,' LOG=',F10.7,/,
&'PERIODE=',F10.2,' +0U-',F8.2,' E %=',F6.2)
100 RETURN
END

```

CALCUL DU TEMPS ECOULE ENTRE DEUX DATES  
CONTENUES DANS LE TABLEAU ID.

```

FUNCTION MINUTE(ID)
  INTEGER ID(10),ICAL(12),M0IS(12)
  DATA ICAL,M0IS/4H JAN,4H FEV,4H MAR,4H AVR,4H MAI,
&4H JUN,4H JUL,4H AUG,4H SEP,4H OCT,4H NOV,4H DEC,
&31,28,31,30,31,30,31,31,30,31,30,31/
  INV=-1
  D0 3 I=1,12
  IF(ID(2).EQ.ICAL(I))ID(2)=I
  IF(ID(7).EQ.ICAL(I))ID(7)=I
  3  CONTINUE
  IF(ID(3)-ID(8))70,61,45
  61 IF(ID(2)-ID(7))70,62,45
  62 IF(ID(1)-ID(6))70,63,45
  63 IF(ID(4)-ID(9))70,64,45
  64 IF(ID(5)-ID(10))70,45,45
  70  INV=1
  D0 12 I=1,5
  J=ID(I)
  ID(I)=ID(I+5)
  12  ID(I+5)=J
  45  M=ID(5)-ID(10)+60*(ID(4)-ID(9))+24*(ID(1)-ID(6))
&+30*(ID(2)-ID(7)))+518400*(ID(3)-ID(8))
  L=0
  K=ID(7)
  J=ID(8)
  30  M0IS(2)=28
  IF((J/4*4).EQ.J)M0IS(2)=29
  20  IF(K.EQ.ID(2).AND.J.EQ.ID(3))G0T0 100
  L=L+(M0IS(K)-30)
  K=K+1
  IF(K.LE.12)G0T0 20
  K=1
  J=J+1
  G0T0 30
  100 M=M+1440*L
  MINUTE=M*INV
  RETURN
  END

```



CALCUL DU SPECTRE Z, DE PARAMETRES Q, A LA DATE D  
 A PARTIR DU SPECTRE Y, DE PARAMETRES P.  
 DIMENSION DES SPECTRES : N

```

SUBROUTINE DECR0ISS(Y,Z,N,P,Q)
DIMENSION Y(N),Z(N)
INTEGER P(32),Q(32),D(10),R
DATA R/4H /
100 PRINT 1
1  F0RMA'T('DATE?')
  READ(105,2)(D(I),I=1,5)
2  F0RMA'T(A2,A4,1X,A4,2A3)
  D(1)=K0RR(D(1),R,&100)/100
  D(3)=K0RR(D(3),R,&100)
  D(4)=K0RR(D(4),R,&100)/10
  D(5)=K0RR(D(5),R,&100)/10
  CALL ERRDATE(D,&100)
  D0 3 I=1,32
3  Q(I)=P(I)
  D0 4 I=1,5
  Q(I+7)=D(I)
4  D(I+5)=P(I+7)
  IF(D(1).FC.0)G0T0 200
  IF(D(6).FC.0)G0T0 202
  M=MINUTE(D)
  F=EXP(-.693*M/P(32))
  D0 5 I=1,N
5  Z(I)=Y(I)*F
  PRINT 4,M,F
4  F0RMA'T(' TEMPS EC0ULE:',I10,' MN F=',F12.6)
  RETURN
200 PRINT 201
201 F0RMA'T('DATE DU SPECTRE INC0NNUE..')
202 PRINT 203
203 F0RMA'T('DATE F0URNIE ERR0NNEE..')
  RETURN 1

END

```



CONTRÔLE ET CORRECTION DES VARIABLES ENTIÈRES  
 A LA LECTURE. CONTRÔLE DU FORMAT OU DE LA VIRGULE  
 DE FIN DE FORMAT. UTILISÉ DANS LES PROGRAMMES  
 D'ENTRÉE DES DONNÉES.

```

FUNCTION KORR(C,OPTION,*)
  LOGICAL LOG,B00L
  INTEGER C,OPTION,B(4),DIC(12),F0RM(6),BLANC,VIRGULE
  DATA DIC,F0RM/1H0,1H1,1H2,1H3,1H4,1H5,1H6,1H7,1H8,1H9,
&1H,,1H ,4HC ,4H ,4HX,10,4HH*--,4HERRE,4HUR!)/
  DATA BLANC,VIRGULE/4H ,4H,,,/
  LOG=.TRUE.
  IF(OPTION.EQ.VIRGULE)LOG=.FALSE.
  B00L=.TRUE.
  DECODE(4,1,C)B
1  F0RMAT(4A1)
  D0 2 I=1,4
  D0 3 J=1,12
  IF(B(I).EQ.DIC(J))G0T0 20
3  CONTINUE
  ENCODE(4,4,F0RM(2))I
4  F0RMAT(I4)
  WRITE(108,F0RM)
  G0T0 10
20 IF(J.EQ.11)LOG=.TRUE.
  IF(J.EQ.12)B00L=.FALSE.
2  CONTINUE
  IF(LOG.OR.B00L)G0T0 40
  PRINT 31
31 F0RMAT('PAS DE VIRGULE...!')
  G0T0 10
40 DECODE(4,4,C)K
  KORR=K
  RETURN
10 RETURN 1
  END

```

## CÔNTRÔLE DE LA CÔNFÔRMITE D'UNE DATE

```

SUBROUTINE ERRDATE (DATE,*)
INTEGER BLANC,AN,F,DATE(5),MØIS(12),TBL(7),CAL(12)
DATA F,BLANC/4HØUI ,4H /
DATA CAL/31,28,31,30,31,30,31,31,30,31,30,31/
DATA MØIS/4H JAN,4H FEV,4H MAR,4H AVR,4H MAI,4H JUN,
&4H JUL,4H AUG,4H SEP,4H ØCT,4H NØV,4H DEC/
DATA TBL/4H (T,4H ,4H,2H*,4H*,'<,4H----,4HERRE,
&4HUR')/
10 TBL(2)=BLANC
I=6
DØ 1 J=1,12
IF (DATE(2).EQ.MØIS(J))GØTØ 2
1 CONTINUE
GØTØ 100
2 I=2
CAL(2)=28
IF (MØD (DATE(3),4).EQ.0)CAL(2)=29
IF (DATE(1).LE.CAL(J))GØTØ 4
GØTØ 100
3 I=11
IF (DATE(3).GE.1970.AND.DATE(3).LE.1979)GØTØ 9
PRINT 20
20 FØRMAT ('MAINTENEZ-VØUS L''ANNEE?...')
READ(105,21)AN
21 FØRMAT (A4)
IF (AN.EQ.F)GØTØ 6
PRINT 22
22 FØRMAT ('ØN RECØMMENCE..')
GØTØ 200
4 I=14
IF (DATE(4).GE.0.AND.DATE(4).LE.23)GØTØ 5
GØTØ 100
5 I=17
IF (DATE(5).GE.0.AND.DATE(5).LE.59)GØTØ 3
100 ENCØDE (4,101,TBL(2))I
101 FØRMAT (I4)
WRITE (108,TBL)
GØTØ 200
6 PRINT 106,DATE
106 FØRMAT ('DATE FINALE=:',I3,A4,I5,2I3)
9 RETURN
200 RETURN 1
END

```

FØF

TRACE DE COURBE A ARCSISSE REGULIERE  
 POINT PAR POINT, SUR L'IMPRIMANTE BATCH.  
 ASSIGNATION DE L'ETIQUETTE 1 PAR:

!ASSIGN 1,DEV,SLP,DCR,VFC,(LIN,255)

Ø TABLEAU DES ORDONNEES DE DIMENSION N  
 AØ,PASX, Ø ORIGINE ET PAS DES ARCSISSES  
 TITRE TABLEAU D'UN COMMENTAIRE D'UNE  
 LIGNE MAXIMUM  
 NC NOMBRE DE CARACTERES EN LARGEUR <120 ,(50 EN TS)  
 KH=0 TRACE SIMPLE  
 KH≠0 HACHURES SOUS LA COURBE

```

SUBROUTINE TRMØNØGRAF (TITRE,N,AØ,PASX,Ø,NC,KH)
  DIMENSION Ø(N)
  DOUBLE PRECISION AØ,PASX,BØ,A1
  DIMENSION Ø(13)
  INTEGER BLANC,TRAIT,PØINT,STAR,FIN,MØTIF,ZERØ
  INTEGER R(140),TITRE(18)
  DATA BLANC,TRAIT,PØINT,STAR,FIN,ZERØ/
&1H ,1H-,1H.,1H*,1H+,1HØ/
  WRITE(1,49)
49  FORMAT(1H1)
  DØ 399 I=1,140
399  R(I)=BLANC
  DØ 400 I=1,100
400  R(I)=STAR
  WRITE(1,401)(R(I),I=1,140),BLANC
  WRITE(1,402)TITRE
401  FORMAT(140A1,/,A4)
402  FORMAT(2X,18A4)
  WRITE(1,404)BLANC,(R(I),I=1,140)
404  FORMAT(A4,/,140A1)
  GØTØ 403
  ENTRY RMØNØGRAF (N,AØ,PASX,Ø,NC,KH)
  WRITE(1,49)
403  CØNTINUE
  IF(NC.GE.120)NC=120
  IF (NC.LT.10)NC=10
  BØ=AØ+(N-1)*PASX
  E1=Ø(1)
  E2=Ø(1)
  DØ 4 I=1,N
  W=Ø(1)
  IF(W.GT.E1)E1=W
  IF(W.LT.E2)E2=W
4  CØNTINUE
  PASY=ARS(E1-E2)/(NC-1)
  MØTIF=BLANC
  IF(KH.NE.Ø)MØTIF=TRAIT
  H=E2
  DØ 1 I=1,NC
  KZ=1
  IF(ARS(H).LE.PASY/2.)GØTØ 301
1  H=H+PASY
  IF(E2.GT.Ø)KZ=1
301 CØNTINUE

```

```

301 CONTINUE
D0 2 I=1,140
R(I)=BLANC
2
D0 3 I=1,NC
R(I)=STAR
3
NC1=(NC+1)/10
NC10=NC1*10
C(I)=E2
D0 21 I=10,NC10,10
I1=I/10+1
C(I1)=E2+(I-1)*PASY
R(I)=POINT
C(I1+1)=E1
NC2=NC1+1
WRITE(I,4R)PASY,A0,R0
4R FORMAT(2X,'PASY=',F9.4,4X,'XMINI=',F9.4,
&2X,'XMAXI=',F9.4,/)
WRITE(I,50)PASY,E2,E1
50 FORMAT(2X,'PASY=',F9.4,4X,
&'YMINI=',F9.2,2X,'YMAXI=',F9.2,/)
PRINT 51,(C(I),I=1,NC2)
51 FORMAT(4X,12(F10.2))
PRINT 52,(R(I),I=1,140)
52 FORMAT(11X,1H1,140A1)
D0 10 J=1,N
D0 20 I=1,140
20 R(I)=BLANC
K=INT((0(J)-E2+PASY/2.)/PASY)+1
IF(K-K7)302,303,304
302 L1=K+1
L2=K7
G0T0 305
304 L1=K7
L2=K-1
305 CONTINUE
D0 306 I=L1,L2
306 R(I)=MOTIF
303 CONTINUE
D0 22 I=10,NC10,10
22 R(I)=POINT
R(NC)=FIN
IF(E1*E2.LE.0)R(K7)=ZFR0
R(K)=STAR
A1=A0+(J-1)*PASY
WRITE(I,100)A1,(R(I),I=1,140)
100 FORMAT(F10.4,' I',70A1)
10 CONTINUE
RETURN
END

```

TRACE D'UN SPECTRE SUR TRACEUR BENSON.  
 IA ADRESSE DU SPECTRE SUR DISQUE  
 A TABLEAU DES COORDONNEES (2,M)  
 N DIMENSION DU SPECTRE M=2\*N  
 LX,LY CHANGEMENT DE REPERE POUR LE  
 TRACE SUIVANT.

```

SUBROUTINE GRAF(IA,N,P,M,A,LX,LY)
DIMENSION A(P,M)
CALL SPECTRE(IA,N,P,M,A,EY,FY)
CALL PAPER(10.,8.,)
CALL SCALEX(20.,)
CALL SCALEY(EY)
CALL PLOTCURVE(A,M)
CALL PLOTAX(0.,50.,' ','F5.0',0.,FY,' ','F8.0',2)
CALL NEWREPERE(LX,LY)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE SPECTRE(IA,N,P,M,A,EY,FY)
DIMENSION A(P,M)
DIMENSION B(200)
INTEGER PB(32)
READ DISC 200,IA,PB,(B(I),I=1,N)
YMAX=B(1)
YMIN=B(1)
A(1,1)=0.
A(1,2)=0.
A(2,1)=0.
A(2,2)=B(1)
DO 2 I=2,N
IF(YMAX.LT.B(I))YMAX=B(I)
IF(YMIN.GT.B(I))YMIN=B(I)
K=2*I
A(1,K)=I-1
A(1,K-1)=I-1
A(2,K)=B(I)
2 A(2,K-1)=B(I-1)
DY=YMAX-YMIN
EY=DY/7.
FY=1.
DO 1 L=1,8
H=DY/FY
IF(H.LE.10.)GOTO 3
1 FY=FY*10.
3 CONTINUE
RETURN
END

```

