

Ecole Normale Supérieure

Vieux-Kouba – Alger

Département de Chimie



المدرسة العليا للأساتذة

القبلة القديمة – الجزائر

قسم الكيمياء

N° de série :

N° d'ordre :/ 2016

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention

Du diplôme

MAGISTER EN CHIMIE

Option : Chimie organique appliquée

Thème

**Développement de la méthode de séparation radiochimique
du sélénium basée sur l'activation neutronique RNAA et son
application sur les grains de café et les feuilles de menthe**

Présenté par :

MESSAOUDI Mohammed

Soutenue publiquement le 20 /04 / 2016

Devant le jury composé de:

Mme Mimoune Nadia	Professeur, ENS – Vieux-Kouba – Alger	Présidente
Mme. Alghem Hamidatou Lylia	Chercheur Sénior, CRNB/COMENA	Encadreur
Mme Hassani Aicha	Professeur, ENS – Vieux-Kouba – Alger	Examinatrice
Mme Kamel Nour-el-Hayet	Chercheur Sénior, CRNA/COMENA	Examinatrice

Table des matières

Avant-propos	
Dédicace	
Table des matières	
Introduction	01

CHAPITRE I ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie I : la technique de séparation radiochimique RNAA

I.1.Généralité.....	04
I .1.1. Principe de la méthode NAA	05
I .1.2. Différents types d'analyse par activation neutronique.....	06
I. 1.3. L'équation fondamentale de NAA.....	07
I. 1.3.1-Méthode absolue	09
I. 1.3.2-Méthode relative	09
I. 1.3.3- Méthode de standardisation k_0 -NAA.....	10
I.2.Méthode de séparation radiochimique RNAA.....	14
I .2.1. Principe et définition de la méthode RNAA.....	14
I.2.2. Méthode de séparation radiochimique RNAA.....	15
I.2.3. Méthode de séparation radiochimique k_0 -RNAA.....	15
I .2.4. Avantages et limitations	16
I .2.5. Théorie et principes de fonctionnement.....	17
I. 2.5.1- Destruction de l'échantillon.....	17
I. 2.5.2- Procédures de séparation.....	19
I .2.6. Procédure de séparation radiochimique de l'élément Sélénium.....	21

Partie II : Grains de café et plante de menthe

I.3.Grains de Café	23
I .3.1. Histoire du café	23
I .3.2. Description	23
I .3.3. Les variétés de café	23
I. 3.3.1. Café Arabica.....	24
I. 3.3.2. Café Canephora	24
I. 3.4. Composition des grains de café.....	25
I. 3.4.1- Composition élémentaire	25
I. 3.4.2- Composition organique des grains de café	25
I.4. Plante de Menthe.....	26
I. 4.1. Description.....	27
I. 4.2. Les variétés des Menthes.....	27
I. 4.2.1. Mentha spicata L	27
I. 4.2.2. Mentha pulegium L	28
I. 4.3. Composition des menthes.....	29
I. 4.3.1- Composition élémentaire	29
I. 4.3.2- Composition organique de la menthe.....	29

Partie III : Elément du Sélénium

I.5. L'oligo-élément du Sélénium	33
I .5.1. 1. Généralité sur les oligo-éléments	33
I .5.1. 2. Définition les oligo-éléments	33
I .5.1. 3. Essentialité des oligo-éléments.....	34
I .5.1. 4. Les oligo-éléments : leurs rôles et les sources alimentaires	34
I. 5.2. Histoire de l'élément Sélénium	35
I. 5.3. Description.....	35
I. 5.3.1. Propriétés chimiques.....	36
I. 5.3.2. Propriétés nucléaires.....	37
I. 5.3.3. Propriétés biochimiques générales.....	37
I.5.4. Sélénium son effet sur la santé humaine.....	38
I. 5.4.1. Carences en Sélénium.....	38
I. 5.4.2. Excès en Sélénium	38

I. 5.5. Rôles biologiques de Sélénium.....	39
I. 5.5.1. Rôle antioxydant.....	39
I. 5.5.2. Rôle immunomodulateur.....	39
I. 5.6. Conséquences des déficits séléniés et études d'intervention.....	40
I. 5.6.1. Maladies cardiovasculaires.....	40
I. 5.6.2. Vieillesse.....	40
I. 5.6.3. Cancer.....	40
I.6. Apport nutritionnel recommandé RDA	40

CHAPITRE II

ÉTALONNAGE DES CHAINES DE SPECTROMETRIE GAMMA

II. 1. Détection des rayonnements.....	42
II. 2. Composition de la chaîne de spectrométrie gamma	43
II. 2.1. Le détecteur.....	44
II. 2.2. L'alimentation haute tension.....	44
II. 2.3. Préamplificateur.....	44
II. 2.4. L'amplificateur.....	45
II. 2.5. L'analyseur multicanaux.....	45
II. 2.6. Contraintes et efforts pour chaque élément.....	45
II. 3. Caractérisation des performances d'une spectrométrie gamma	45
II. 3.1. Étalonnage en énergie.....	47
II. 3.2. Résolution.....	48
II. 3.3. Rapport Pic/Compton	50
II. 3.4. Efficacité Relative.....	50
II. 3.5. Étalonnage en efficacité absolue d'un détecteur	51
II. 3.6. Détermination de la distance référence.....	56
II. 4. Logiciels utilisés pour NAA.....	56
II.4.1. Logiciel de spectrométrie gamma Génie 2k.....	56
II.4.2. Logiciel HyperLab.....	56
II.4.3. Logiciel k_0 _IAEA et kay-win.....	57

CHAPITRE III

APPLICATION DES METHODES NAA ET RNAA POUR LA DETERMINATION DES ELEMENTS MAJEURS, MINEURS, TRACES ET ULTRA-TRACES DANS LE DOMAINE DE LA NUTRITION

III.1. Partie I : Analyses élémentaire des grains de café et des feuilles de menthe par les techniques INAA, k_0 -INAA.....	61
III.1.1. Échantillonnage.....	61
III.1.2. Préparation des échantillons	61
III.1.3. Détermination le taux d'humidité des échantillons étudiés.....	62
III.1.4. Irradiation et mesure.....	63
III.1.5. Calcul de concentrations.....	65
III.1.6. Evaluation des résultats	68
III.1.7. Résultats et discussions.....	69
III.1.8. Comparaison les résultats obtenus avec la littérature	72
III.2. Partie II : Développement et application de la méthode RNAA et k_0 -RNAA	77
Section A : Développement et mise en place de la méthode RNAA au sein du laboratoire	
III.2.1. Expérimentation de la séparation radiochimique	78
III.2.1.1. Préparation des réactifs pour la radioséparation	78
III.2.1.2. Séparation radiochimique par extraction par solvant	79
Section B : Application de la méthode RNAA au sein du laboratoire	
III.2.1.3. Mesure et calcule des concentrations.....	82
III.2.1.4. Détermination du rendement de séparation.....	85
III.2.2. Résultats et discussions	86
III.2.3. Validation de la méthode RNAA	87
III.2.4. Comparaison des résultats obtenus par avec la littérature.....	88
Conclusion général	90
Bibliographie	92
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Annexe	
Abstract	

Liste des tableaux et figures

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1	Les limites de détection obtenues en ng g^{-1} avec RNAA	17
Tableau I.2	Concentrations en microgrammes par gramme des éléments choisis dans les grains de café vert.....	25
Tableau I.3	Composition en % de la matière sèche) des grains de café verts et torréfiés selon la variété	26
Tableau I.4	composition élémentaire de menthe en ng g^{-1}	29
Tableau I.5	Composition chimique d'huiles essentielles de la <i>Mentha spicata</i> de différentes origines	31
Tableau I.6	Composition chimique d'huiles essentielles de la <i>Mentha pulegium</i> des échantillons algériens de menthe pouliot	32
Tableau I.7	Les bienfaits de la présence des oligo-éléments dans l'organisme humain.	34
Tableau I.8	Propriétés atomiques et la configuration électronique de sélénium	36
Tableau I.9	les importants composés de Sélénium dans la nutrition.....	37
Tableau I.10	Valeurs de l'apport nutritionnel recommandées des éléments Ca, Fe, K, Na, Se et Zn	41

CHAPITRE II

Tableau II.1	Les caractéristiques des détecteurs GC3520.....	46
Tableau II.2	Les caractéristiques des sources utilisées	46
Tableau II.3	Les valeurs testées du point test.....	46
Tableau II.4	Source radioactive de calibration l'Eu152.....	47
Tableau II.5	Valeurs calculées et données par le fournisseur du FWHM.....	49
Tableau II.6	Valeurs calculées et données par le fournisseur du rapport Pic/Compton.....	50
Tableau II.7	Valeurs calculées et données par le fournisseur de l'efficacité relative	51
Tableau II.8	Les énergies des raies gamma et les rapports d'embranchement correspondants de la source de Ba133.....	54
Tableau II.9	Valeurs calculées de l'efficacité et erreurs relatives associées pour les quatre 04 géométries	55

CHAPITRE III

Tableau III.1	Les conditions expérimentales.....	63
Tableau III.2	Les conditions expérimentales.....	64
Tableau III.3	Caractéristiques du détecteur durant la collection	65
Tableau III.4	Comparaison des valeurs calculées et certifiées des éléments de standards GSV4.....	68
Tableau III.5	Résultats obtenus en ($\mu\text{g/g}$), de grains de café par la technique INAA et k_0 -INAA.....	71
Tableau III.6	Résultats obtenus en $\mu\text{g/g}$ de menthe et menthe flio par la technique INAA et k_0 -INAA.....	71
Tableau III.7	Comparaison des résultats de café obtenus par INAA en $\mu\text{g/g}$ avec la littérature	73
Tableau III.8	Comparaison des résultats de menthe obtenus par INAA en $\mu\text{g/g}$ avec la littérature	74
Tableau III.9	Valeurs de consommation en mg / jour, personne de certains oligo-éléments	75
Tableau III.10	regroupe les données expérimentales des rais gamma analysées	86
Tableau III.11	Résultats obtenus pour tous les échantillons de menthe et de café par les deux techniques RNAA et k_0 -RNAA	87
Tableau III.12	Comparaison entre les valeurs calculées et certifiées des éléments de standards NIST 1573a par la méthode k_0 -RNAA	87
Tableau III.13	Comparaison des résultats obtenus par k_0 -RNAA en $\mu\text{g/g}$ avec la littérature.....	88

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1	Processus de l'analyse par activation neutronique par la réaction n,γ de capture de neutron	05
Figure I.2	Protocole d'analyse par NAA.....	05
Figure I.3	Représentation schématique de la méthodologie de RNAA	17
Figure I.4	Valeur de RNAA pour les oligo-éléments sur une échelle de 1 à 4.....	17
Figure I.5	Récipients ouverts à l'air et un creuset dans un four	18
Figure I.6	Micro-ondes et flacons	18
Figure I.7	Systèmes de fusion	19
Figure I.8	Une ampoule à décanter	19
Figure I.9	Colonne de chromatographie remplie d'une résine échangeuse d'ions.....	20
Figure I.10	Appareil de précipitation avec papier filtre	21
Figure I.11	Procédure d'analyse pour la détermination de Se par RNAA	22
Figure I.12	Les fruits de caféier <i>Coffea arabica</i>	24
Figure I.13	Gain de café Arabica	24
Figure I.14	Grain de café Robusta	24
Figure I.15	Feuilles de Menthe verte.....	27
Figure I.16	Feuilles de Menthe Flio	28
Figure I.17	Chromatogramme de GC/MS d'huiles essentielles de la <i>Mentha spicata</i> .L	30
Figure I.18	Mécanique d'action du sélénium. GPx	39

CHAPITRE II

Figure II.1	Chaîne de spectrométrie gamma	43
Figure II.2	Schéma simplifié de la chaîne de spectrométrie gamma	43
Figure II.3	Courbe d'étalonnage en énergie visualisée par le logiciel Génie2000 pour le détecteur GC3520	47
Figure II.4	Détermination géométrique de la résolution d'un détecteur à l'énergie	48
Figure II.5	Schéma de l'efficacité absolue en fonction de l'énergie en coordonnées logarithmiques	53

Figure II.6	Effacité absolue d'un détecteur GC3520	55
Figure II.7	Exemple d'une fenêtre montre l'affichage d'un spectre	56
Figure II.8	Exemple d'une fenêtre du logiciel HyperLab	57
Figure II.9	Exemple d'une fenêtre du logiciel k ₀ -IAEA	57

CHAPITRE III

Figure III.1	Déposition des échantillons et des Standards dans la capsule d'irradiation.	62
Figure III.2	taux d'humidité en % des grains de café Arabica, Robusta, feuilles de <i>Mentha spicata</i> et feuilles de <i>Mentha pulegium</i>	63
Figure III.3	Spectres de raies gamma collectés pendant 7200 sec des grains de café (A) Arabica et (B) Robusta	66
Figure III.4	Spectres de raies gamma collectés mesurés pendant 7200 sec des grains de café (C) feuilles de menthe et (D) Feuilles de menthe flio	67
Figure III.5	Comparaison entre les valeurs mesurées et recommandées GSV4.....	68
Figure III.6	Les éléments majeurs, mineur et traces dans les Café Arabica et Robusta.	71
Figure III.7	Les éléments majeurs, mineur et traces dans Menthe et Menthe flio	72
Figure III.8	Comparaison des résultats de café obtenus par INAA avec la littérature...	74
Figure III.9	Comparaison des résultats de menthe obtenus par INAA avec la littérature	75
Figure III.10	Organigramme de séparation radiochimie de l'élément Se par RNAA	80
Figure III.11	La procédure de radioséparation de l'élément Se par RNAA.....	81
Figure III.12	Système de séparation par extraction par solvant ELL mise en place au niveau du laboratoire d'analyse par activation neutronique du CRNB	83
Figure III.13	Spectre de raies gamma collectés à 10800 sec pour l'élément Sélénium de café Arabica	84
Figure III.14	Spectre de raies gamma collectés à 10800 sec pour l'élément Sélénium de café Robusta	84
Figure III.15	Spectre de raies gamma collectés à 10800 sec pour l'élément Sélénium de feuilles menthe	85
Figure III.16	Spectre de raies gamma collectés à 10800 sec pour l'élément Sélénium de feuilles menthe flio	85
Figure III.17	Comparaison de la teneur du Se obtenue dans ce travail avec la littérature	88

Notations

A	activité
NAA	analyse par activation neutronique
b	barn ($1 \text{ E}^{-24} \text{ cm}^2$)
$^{\circ}\text{C}$	degré Celsius
c	coup, comptage
C	concentration
Cm	centimètre
Cpm	coup par minute
Cps	coup par seconde
DT	temps mort
E	énergie
eV	électronvolt
FWHM	largeur du pic mesuré à mi-hauteur de l'amplitude maximale.
I	Intégrales de résonance
M	Masses atomiques
n	neutron
N_a	nombre d'Avogadro (6.023×10^{23} atomes / mole)
$T_{1/2}$	Période demi-vie
TC	temps de comptage
TD	temps de décroissance
ε	Efficacité du détecteur
λ	constante de désintégration
σ_0	Section efficace de capture radiative aux neutrons à 2200 m/s donnée en barn
ϕ :	Le flux neutronique ($\text{n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
$\varepsilon(E)$	L'efficacité de la chaîne
m	La masse de l'élément dans l'échantillon
M	La masse atomique de l'élément analysé
A	Masse atomique de l'élément mesurée
w	La masse de l'élément dans l'échantillon

N_p	Nombre de coups sous le pic d'absorption totale,
w_e	Masse de l'échantillon,
q	Abondance isotopique
s	Section efficace
γ	taux d'embranchement
$\varepsilon(E)$	Efficacité de détection pour l'énergie E de l'installation de mesure
T	période
t_i, t_d, t_m	respectivement ; temps d'irradiation , de décroissance et de collection
m_e	masse de l'échantillon
m_s	masse du standard
N_e	comptage de l'élément dans l'échantillon analyse
N_s	comptage de l'élément dans le standard
α	paramètre de correction de la distribution du flux épithermique par rapport à 1/E
ppm	particule par million (mg/kg)
ppb	particule par billion (ng/g)
INAA	Analyse par activation neutronique instrumental
k_0 -INAA	Standardisation k_0 de l'analyse par activation neutronique
DNC	Delayed Neutron Counting; Comptage par les neutrons retardés
CDNC	Cyclic Delayed Neutron Counting; Comptage cyclique par les neutrons retardés
RNAA	séparation radiochimique basée sur l'analyse par activation neutronique
TNAA	Analyse par Activation par les Neutrons Thermiques
ENAA	Analyse par Activation par les Neutrons Epithermiques
FNAA	Analyse par Activation par les Neutrons Rapides
PGNAA	Analyse par Activation neutroniques par les gammas prompts
AIEA	Agence Internationale à l'Energie Atomique
CRM	Certified Reference Material
ELL	Extraction par solvant Liquide-liquide
CG/SM	Chromatographie couplée a la spectrométrie de masse
HE	Huile essentielle
Ir	indices de rétention

Abstract

The essential trace element selenium has been a focus of attention due to its impact on human health, with there being consequences to both its deficiency and excess. Selenium intake in humans is principally, the ranging from 55-70 $\mu\text{g}/\text{day}$. While there is considerable knowledge of selenium's metabolic pathways, the means whereby it impacts immunity, and susceptibility to viral infection and a host of human diseases, remain under investigation. By cons at high levels to 200 μg / day does, it becomes toxic.

In this work we focused the determination of selenium in two kinds of biological samples such as coffee beans and mint leaves. Due to the ultra-trace content of selenium, the neutron activation analysis method NAA cannot satisfy this requirement. In this fact, we have developed a new technique named radiochemical neutron activation analysis RNAA to separate the element under investigation from the matrix. The procedure based on the separation liquid-liquid was established in our laboratory and the results of selenium vary from 37 to 66 ng/g and from 45 to 54 ng/g in mint leaves and coffee beans respectively. The average yield of the separation is about 85%.

In addition to this work, a comparative study between plants and beans was performed on the quality and quantity. This leads to differentiate between major elements (K and Ca) 1.75-21.4 mg/g minor (Ba, Br, Fe, Na, Rb and Zn) and traces (As, Ce, Co, Cr, Cs, La, Sc, Sm and Th) is $< 1 \mu\text{g} / \text{g}$. This analysis study the capacity of different types of plants and, therefore, extract information and specific data for each plant analyzed.

This work resulted several interpretations and analyzes based on the results we have achieved.

KEYWORDS: Essential Element, Nuclear Technology, RNAA, gamma spectrometry, mint, coffee beans, Selenium.

ملخص

إن تحديد عنصر السيلينيوم بكميات ضئيلة له أهمية كبيرة في علوم الحياة البشرية والحيوانية , والنسبة الغذائية اللازمة لإستهلاكه مقدرة ب (55-77 μg /يوم) و في حالة تجاوز المقدار المسموح به (200 μg /يوم). فقد يصبح ساما.

وتتميز تقنيات التحليل ذات الدقة العالية بحساسيتها الكبيرة كالتحليل بطريقة INAA و k_0 -INAA حيث يمكن أن تصل دقة القياس إلى جزء في المليار ppb.

ويتطلب تحديد العناصر ذات التراكيز الضئيلة في العينات البيولوجية مثل Hg, Cd, Se... الخ لتقنية الفصل بالكيمياء الإشعاعية RNAA، ويمكن الهدف من هذا المشروع في تطوير تقنية RNAA لتحديد عنصر السيلينيوم (Se) في العينات البيولوجية، في هذا العمل ركزنا على أوراق النعناع وحببات القهوة، في البداية قمنا بإستعمال تقنية INAA و k_0 -INAA وقد واجهنا صعوبة في تحديد كمية السيلينيوم مع بقية العناصر في نفس الوقت، لذلك ارتأينا إجراء تقنية الفصل بالكيمياء الإشعاعية لهذا العنصر (Se) ثم إجراء قياس كمية تواجده منفردا. حيث كانت النتائج تتراوح من 0,037 إلى 0,066 $\mu\text{g}/\text{g}$ في أوراق النعناع و 0,045 إلى 0,054 $\mu\text{g}/\text{g}$ في حببات القهوة بمرود فصل يصل إلى 85%.

بالموازات مع هذا العمل قمنا بإجراء دراسة مقارنة بين كميات العناصر الأخرى في العينات المدروسة سابقا، حيث كانت النتائج كالتالي: (K, Ca) و 1.75-21.4mg/g و (Ba, Br, Fe, Na, Rb et Zn) و (As, Ce, Co, Cr, Cs, La, Sc, Sm, Th) $> 1\mu\text{g}/\text{g}$ هذا التحليل يسمح لنا بالدراسة الجيدة للعناصر المكونة لكل نوع من هذه النباتات المعالجة (نعناع و حببات القهوة) بإستخراج المعلومات و إعطاء بعض الخصائص.

عملنا هذا يتماشى مع عدة شروحات وتحليل النتائج وذلك باستخدام النتيجة المتحصل عليها.

الكلمات المفتاحية: العناصر الضرورية، التقنيات النووية، RNAA، مطيافية غاما، النعناع المدبب، حببات القهوة، السيلينيوم (Se)

Résumé

La détermination du sélénium à l'état de trace est d'une grande importance en sciences de la vie. À de faible quantité 55-70 $\mu\text{g}/\text{jour}$, il est un nutriment essentiel à la vie des animaux et des humains, par contre à doses élevées 200 $\mu\text{g}/\text{jour}$, il devient toxique.

Les techniques d'analyse de traces sont caractérisées par leurs grandes sensibilités telles que l'analyse par activation neutronique instrumentale INAA et la technique standardisée k_0 -NAA. Dans certains cas où les teneurs sont de l'ordre de ppb, le dosage des oligo-éléments comme Se, Hg, Cd, etc., exige la séparation radiochimique. L'objectif de ce projet est de développer la méthode RNAA pour l'analyse du sélénium dans les matrices biologiques en particulier pour les grains de café et les feuilles de menthe. La RNAA nous permet donc de déterminer la concentration ultra-trace du sélénium. Les résultats obtenus varient de 0,037 à 0,066 $\mu\text{g} / \text{g}$ dans les feuilles de menthe et sont compris dans l'intervalle de 0,045 à 0,054 $\mu\text{g} / \text{g}$ dans le cas des grains de café. Notre rendement moyen de séparation est de l'ordre de 85%.

En complément à ce travail, Une étude comparative entre les plantes et grains de café a été effectuée sur le plan qualitatif et quantitatif. Ceci conduit à différencier entre les éléments majeurs (K et Ca) 1.75-21.4 mg/g, mineurs (Ba, Br, Fe, Na, Rb et Zn) et traces (As, Ce, Co, Cr, Cs, La, Sc, Sm et Th) est $< 1\mu\text{g}/\text{g}$. Cette analyse permet de bien étudier la contenance des différents types de plantes et par conséquent, extraire les informations et les données spécifiques pour chaque plante analysée.

Ce travail a découlé plusieurs interprétations et analyses en se basant sur les résultats que nous avons obtenus.

MOTS CLES : Élément Essentiel, Technique Nucléaire, RNAA, Spectrométrie gamma, menthe, grains de café, Sélénium.