



HAL
open science

Intérêt de la scintillation liquide à triples coïncidences dans la surveillance de l'exposition interne des travailleurs exposés au tritium

Yannick Lecompte

► **To cite this version:**

Yannick Lecompte. Intérêt de la scintillation liquide à triples coïncidences dans la surveillance de l'exposition interne des travailleurs exposés au tritium. Autre. 2018. dumas-02023345

HAL Id: dumas-02023345

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-02023345>

Submitted on 19 Jul 2019

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

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

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS

PARIS

MEMOIRE

présenté en vue d'obtenir

le **DIPLÔME D'INGENIEUR CNAM**

SPECIALITE : Génie nucléaire

OPTION : Radioprotection

par

Yannick LECOMPTE

**Intérêt de la scintillation liquide à triples coïncidences dans la
surveillance de l'exposition interne des travailleurs exposés au tritium**

Soutenu le 20 décembre 2018

JURY

PRESIDENT : Professeur Catherine LUCCIONI, CNAM

MEMBRES : Monsieur Philippe CASSETTE, LNE-LNHB
Monsieur Alain CAZOULAT, SPRA (tuteur)
Madame Najla FOURATI-ENNOURI, CNAM
Professeur Jean-Luc THOMAS, CNAM

Remerciements

À Madame le professeur Catherine LUCCIONI,

Nous avons eu le privilège de suivre vos enseignements durant ces trois années de formation d'ingénieur.
Pour votre disponibilité et vos conseils, veuillez trouver ici l'expression de notre considération et de nos remerciements.

À notre tuteur, Monsieur Alain CAZOULAT,

Alain, tu m'as proposé ce travail par lequel j'ai beaucoup appris.
Pour tes encouragements et ta confiance durant ces années de formation, sois assuré de mon amitié et de ma reconnaissance.

À Monsieur Philippe CASSETTE,

Vous avez accepté de partager votre expertise et les outils que vous avez développés. Les conseils et l'appui que vous nous avez apportés nous ont éclairé dans la réalisation de ce travail.
Nous vous exprimons notre profonde gratitude.

À mes adjoints : Mesdames Flora JOURQUIN, Nadine CHIANEA et Monsieur Jérôme LOESS,

Votre professionnalisme et votre engagement sans faille sont précieux pour la bonne marche du laboratoire.
Soyez assurés de ma sincère reconnaissance pour votre soutien.
Merci à Jérôme pour la relecture des feuilles de calculs et ses conseils en métrologie.

Aux techniciens du Laboratoire de contrôle radiotoxicologique : Madame Nadège BRIZÉ, Messieurs Olivier MARTINEZ et Pierre LAMBINET,

Vous nous avez aidé dans la réalisation des expérimentations.
Recevez ici l'expression de notre vive gratitude.

À Madame Najla FOURATI-ENNOURI,

À Monsieur le professeur Jean-Luc THOMAS,

Vous nous faites l'honneur d'apporter vos compétences à la critique de ce mémoire, soyez assurés de l'expression de notre profond respect.

À mon épouse Annabelle et à mon fils Clément,

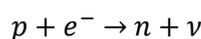
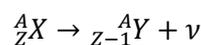
Merci pour votre soutien et votre patience durant ces trois années éprouvantes.

Liste des abréviations

CAN :	Convertisseur analogique / numérique
C2NRBC :	Cellule nationale nucléaire, radiologique, biologique et chimique
CCRI(II) :	Comité Consultatif des Rayonnements Ionisants, section II
COFRAC :	Comité français d'accréditation
DAMA :	Diamètre aérodynamique médian en activité
DBB :	<i>Delay before burst</i>
GUM :	Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure
IRSN :	Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire
JCGM :	<i>Joint Committee for Guides in Metrology</i>
LCR :	Laboratoire de Contrôle Radiotoxicologique
LNHB :	Laboratoire National Henri Becquerel
MCA :	<i>Multi Channel Analyser</i> (analyseur multicanaux)
PPO :	2,5-diphényloxazole
PROCORAD :	Association pour la promotion du contrôle de qualité des analyses de biologie médicale en radiotoxicologie
RCTD :	Méthode du rapport des coïncidences triples à doubles
SNA :	Sous-marin nucléaire d'attaque
SNLE :	Sous-marin nucléaire lanceur d'engins
SPRA :	Service de Protection Radiologique des Armées
TDCR :	<i>Triple to double coincidence ratio</i>
TEL :	Transfert linéique d'énergie
TOL :	Tritium organiquement lié
tsIE :	<i>Transformed spectral index of external Standard</i>

Glossaire

Capture électronique : Processus de désintégration dans lequel un électron du cortège électronique est capturé par le noyau :



Un proton se transforme en neutron et le nombre atomique diminue d'une unité. La capture électronique est accompagnée de l'émission d'un neutrino monoénergétique.

Diamètre aérodynamique médian en activité : Valeur du diamètre aérodynamique d'un aérosol donné, telle que 50 % de l'activité dans l'air est associée à des particules de diamètre inférieur au DAMA (et que, par conséquent, 50 % de l'activité est associée à des particules de diamètre supérieur au DAMA).

Électron Auger : Electron émis lors de la désexcitation d'un atome par effet Auger. Dans ce processus, l'énergie disponible est directement transférée, sans émission X, à un électron du cortège électronique qui est éjecté de l'atome avec une énergie cinétique égale à l'énergie libérée, diminuée de son énergie de liaison.

Électron π : Electron impliqué dans une liaison π , formée par un recouvrement latéral d'orbitales atomiques p.

Électron σ : Electron impliqué dans une liaison σ , formée par un recouvrement axial d'orbitales atomiques s ou p.

Électrons de conversion : Electrons provenant d'une désexcitation nucléaire par conversion interne. L'énergie de désexcitation du noyau est communiquée directement à un électron du cortège (K, L, ...). Celui-ci est éjecté de l'atome en emportant une énergie égale à la différence entre l'énergie d'excitation et l'énergie de liaison de l'électron.

État singulet : En chimie quantique, un atome ou une molécule est dite dans un état singulet si tous ses électrons sont appariés.

État triplet : En chimie quantique, un état triplet caractérise un atome ou une molécule ayant deux électrons non appariés de spin parallèle, chacun sur une orbitale atomique propre. On observe par exemple un état triplet lorsqu'un électron est excité et occupe une orbitale de niveau d'énergie plus élevé qu'à son état fondamental.

Limite de détection (LD) : La limite de détection est la plus petite valeur vraie du mesurande pour laquelle la probabilité de décider de façon erronée que la

valeur vraie du mesurande est nulle, est égale à une probabilité β choisie. La probabilité β correspond au risque dit « de deuxième espèce » d'affirmer à tort l'absence du phénomène physique mesuré.

- Loi multinomiale :** Généralisation multi-dimensionnelle de la loi binomiale. Une loi multinomiale modélise une succession d'épreuves dont chacune possède plusieurs issues.
- Niveau d'enregistrement :** Le niveau d'enregistrement est le niveau de dose, d'exposition ou d'incorporation à partir duquel les résultats dosimétriques doivent être enregistrés dans le dossier médical individuel du travailleur. Il doit être fixé à une valeur correspondant à une dose ne dépassant pas 5 % des limites annuelles réglementaires de dose. Pour une limite de dose efficace annuelle de 20 mSv, le niveau d'enregistrement est donc fixé à une valeur de 1 mSv.
- Probabilité critique :** Probabilité pour un modèle statistique donné, sous l'hypothèse nulle, d'obtenir la même valeur ou une valeur encore plus extrême que celle observée.
- Seuil de décision (SD) :** Le seuil de décision est défini de telle manière que, dans le cas où le résultat du mesurage dépasse ce seuil, la probabilité que la valeur vraie du mesurande soit nulle est inférieure ou égale à la probabilité α choisie. Cette probabilité correspond au risque dit « de première espèce », c'est-à-dire le risque α d'affirmer à tort la présence du phénomène physique mesuré.
- Surveillance de chantier :** Programme particulier de la surveillance de routine, limité à un chantier à risque particulier.
- Surveillance de contrôle :** Surveillance individuelle ou collective (échantillonnage). Elle peut être utilisée par exemple pour vérifier le bien-fondé de la décision de ne pas mettre en place de surveillance de routine.
- Surveillance de routine :** Surveillance systématique, collective ou individuelle, pour laquelle la périodicité des examens respecte les intervalles de surveillance.
- Surveillance spéciale :** Surveillance individuelle mise en œuvre suite à incident ou suite à un résultat positif dans le cadre de la surveillance de routine.
- Temps mort :** Intervalle de temps pendant lequel l'électronique d'un instrument de mesure traite un signal. Une nouvelle impulsion, survenant dans le même temps, ne sera pas traitée par l'électronique.
- Test de Grubbs :** Test statistique permettant de vérifier la variabilité d'un ensemble de valeurs et d'identifier d'éventuelles valeurs aberrantes à une valeur critique fixée.

Test des rangs signés de Wilcoxon :

Test statistique non paramétrique (ne nécessitant pas l'estimation de la moyenne et de l'écart type des populations) permettant de comparer les moyennes de deux échantillons appariés.

Test du khi-deux (χ^2) :

Test statistique de l'ajustement d'un échantillon de valeurs observées à une loi théorique.

Type d'absorption pulmonaire :

Absorption caractérisée par un taux de transfert des composés déposés et qui, en fonction du composé, est désignée comme étant de type F, M ou S. Type F : absorption de composés qui ont un taux de transfert rapide (en anglais, fast) du site de dépôt de l'arbre respiratoire vers le milieu systémique, type M : taux de transfert intermédiaire (en anglais, moderate) et type S : taux de transfert lent (en anglais, slow).

Table des matières

Remerciements	2
Liste des abréviations	3
Glossaire	4
Table des matières	7
Introduction.....	10
I. ÉTAT DE L'ART ET CONTEXTE DE L'ÉTUDE	12
I.1 DESINTEGRATIONS β^-	12
I.2 PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA SCINTILLATION LIQUIDE	13
I.2.1 Composition des liquides scintillants.....	14
I.2.2 Transfert d'énergie dans le scintillateur	15
I.3 APPAREILLAGE : COMPTEURS A SCINTILLATION LIQUIDE A DOUBLE PHOTOMULTIPLICATEUR	16
I.3.1 Photomultiplicateurs	17
I.3.2 Electronique de coïncidence et résolution temporelle.....	18
I.3.3 Sommation, amplification et mise en forme du signal	18
I.3.4 Pic de photoélectron unique et réglage du seuil des discriminateurs.....	19
I.3.5 Systèmes de réduction du bruit de fond ambiant	20
I.3.6 Passeurs automatiques d'échantillons	21
I.3.7 Flaconnages	21
I.4 QUENCHING.....	22
I.4.1 Quenching chimique	23
I.4.2 Quenching de couleur.....	23
I.4.3 Quenching d'ionisation	23
I.4.4 Méthodes de correction du quenching sur les compteurs à scintillation à double photomultiplicateur	24
I.5 METHODE DU RAPPORT DES COÏNCIDENCES TRIPLES A DOUBLES	26
I.5.1 Principe général de la méthode RCTD	26
I.5.1.1 Hypothèse sur la statistique du nombre de photons lumineux émis	27
I.5.1.2 Hypothèse sur la probabilité de détection d'un photon par les photomultiplicateurs ..	27
I.5.1.3 Hypothèse sur la non-linéarité du nombre de photons émis en fonction de l'énergie déposée dans le scintillateur liquide	30
I.5.1.4 Mise en équation et résolution des équations de la méthode RCTD.....	30
I.5.2 Détermination des fonctions et des paramètres des équations de la méthode RCTD.....	35
I.5.2.1 Fonction $S(E)$ du spectre d'énergie : cas des désintégrations β^-	35
I.5.2.2 Perte d'énergie linéique des électrons par unité de longueur dE/dx	38
I.5.2.3 Détermination du paramètre k_B du modèle semi-empirique de Birks.....	42
I.5.3 Calcul du rendement de détection et détermination d'une activité par la méthode RCTD	43
I.5.3.1 Programmes informatiques	46
I.5.3.2 Equations bilans	46
I.5.4 Appareillage	47
I.5.4.1 Dispositifs expérimentaux développés par les laboratoires nationaux de métrologie..	47
I.5.4.2 Appareils commercialisés par la société HIDEX™ : description et concepts d'emploi ...	50
I.6 CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.....	56
I.6.1 Le tritium.....	56
I.6.1.1 Données physico-chimiques	56
I.6.1.2 Origines naturelles, militaires et industrielles.....	56

I.6.2	Surveillance dosimétrique des travailleurs exposés au tritium	57
I.6.3	Stratégies d'analyse et interférences de l'analyse du tritium dans les urines.....	58
I.6.4	Objectifs de l'étude.....	59
II.	MATERIELS ET METHODES	63
II.1	REACTIFS	63
II.2	MATERIELS ET CONSOMMABLES	63
II.3	SOURCE D'ETALONNAGE NON-SCHELLEE	64
II.4	COMPTEURS A SCINTILLATION	64
II.4.1	Compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur.....	64
II.4.2	Compteur à scintillation liquide à trois photomultiplicateurs	65
II.5	PROTOCOLE GENERAL D'ANALYSE DES ECHANTILLONS D'URINE.....	65
II.5.1	Prétraitement des échantillons d'urine sur charbon actif	65
II.5.2	Constitution des sources scintillantes mesurées	66
II.5.3	Conditions de mesure des sources scintillantes	66
II.6	ETUDE PRELIMINAIRE : NIVEAUX DE QUENCHING DES ECHANTILLONS ANALYSES	67
II.6.1	Rendement de préparation de l'échantillon.....	67
II.6.2	Efficacité du prétraitement de l'échantillon d'urine sur charbon actif	68
II.6.3	Niveau de quenching des échantillons analysés en routine	69
II.7	DETERMINATION DE L'ACTIVITE PAR COMPTEUR A SCINTILLATION LIQUIDE A DOUBLE PHOTOMULTIPLICATEUR .	71
II.7.1	Calcul de l'activité volumique du tritium.....	71
II.7.2	Courbe de quenching pour les mesures par compteur à double photomultiplicateur	72
II.7.2.1	Préparation des sources étalons quenchées	72
II.7.2.2	Mesure des sources étalons quenchées et calcul du rendement.....	73
II.7.2.3	Détermination de l'équation de la courbe de quenching	74
II.7.3	Incertitudes des mesures par compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur	74
II.7.3.1	Incertitude sur le rendement de préparation de l'échantillon	76
II.7.3.2	Incertitude sur la prise d'essai	77
II.7.3.3	Incertitude sur le taux de comptage net de la prise d'essai	77
II.7.3.4	Incertitudes sur le rendement de détection et l'indicateur de quenching	78
II.7.3.5	Incertitude sur le temps mort.....	79
II.7.3.6	Incertitude sur la correction de la décroissance du tritium.....	79
II.8	DETERMINATION DE L'ACTIVITE PAR LA METHODE RCTD	80
II.8.1	Calcul de la fonction $S(E)$ du spectre d'énergie du tritium	81
II.8.2	Calcul du potentiel moyen d'excitation du scintillateur	81
II.8.3	Optimisation de la valeur du paramètre semi-empirique de Birks (kB)	82
II.8.3.1	Constitution des sources scintillantes pour l'optimisation de la valeur du kB	83
II.8.3.2	Altération du rendement de détection.....	84
II.8.3.3	Mesures des sources et sélection de la valeur optimale du kB	85
II.8.3.4	Evaluation et prise en compte de l'asymétrie des photomultiplicateurs	86
II.8.4	Confirmation de la valeur optimale du kB	86
II.8.4.1	Constitution des sources scintillantes pour la confirmation de la valeur du kB	87
II.8.4.2	Détermination des activités de référence par le LNHB.....	87
II.8.4.3	Mesures des sources scintillantes pour la confirmation de la valeur du kB sur l'HIDEX 300 SL™	88
II.8.5	Incertitudes des mesures par la méthode RCTD.....	88

II.8.5.1	Calcul de l'activité volumique du tritium par la méthode RCTD	88
II.8.5.2	Incertitudes communes aux mesures par compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur.....	89
II.8.5.3	Incertitude sur le rapport expérimental $RCTD_{exp}$ du taux de comptage des coïncidences triples à doubles	90
II.8.5.4	Incertitude sur le rendement de détection des coïncidences doubles ϵ_D	91
II.8.5.5	Incertitude sur l'asymétrie des photomultiplicateurs.....	92
II.8.5.6	Incertitude sur le paramètre kB du modèle semi-empirique de Birks	93
II.9	COMPARAISON DES PERFORMANCES DES DEUX TYPES DE COMPTEURS : ANALYSE D'ECHANTILLONS D'URINE ISSUS D'INTERCOMPARAISONS	94
II.9.1	Détermination des valeurs assignées et critères d'évaluation des performances	95
II.9.2	Incertitudes.....	96
II.9.3	Limites de détection	97
III.	RESULTATS ET DISCUSSION.....	100
III.1	ETUDE PRELIMINAIRE : NIVEAU DE QUENCHING DES ECHANTILLONS ANALYSES.....	100
III.1.1	Efficacité du prétraitement de l'échantillon d'urine sur charbon actif.....	100
III.1.2	Niveau de quenching des échantillons analysés en routine	101
III.2	DETERMINATION DE L'ACTIVITE PAR COMPTEUR A SCINTILLATION LIQUIDE A DOUBLE PHOTOMULTIPLICATEUR	102
III.2.1	Courbe de quenching pour les mesures par compteur à double photomultiplicateur	102
III.2.2	Analyse des échantillons d'urine d'intercomparaisons par compteur à double photomultiplicateur	105
III.3	DETERMINATION DE L'ACTIVITE PAR LA METHODE RCTD	108
III.3.1	Potentiel moyen d'excitation du scintillateur	108
III.3.2	Optimisation de la valeur du paramètre semi-empirique de Birks kB	109
III.3.2.1	Altération du rendement à l'aide des filtres gris	110
III.3.2.2	Altération du rendement à l'aide d'un agent quenchant	113
III.3.3	Confirmation de la valeur optimale de kB	115
III.3.3.1	Détermination des activités de référence par le LNHB.....	115
III.3.3.2	Mesures des sources sur l'HIDEX 300 SL™ et confirmation de kB	116
III.3.4	Analyse des échantillons d'urine d'intercomparaisons par la méthode RCTD	117
III.4	COMPARAISON DES PERFORMANCES DES DEUX TYPES DE COMPTEURS : ANALYSE D'ECHANTILLONS URINAIRES ISSUS D'INTERCOMPARAISONS	120
III.4.1	Comparaison des résultats d'analyse et de leur incertitude associée aux valeurs assignées	120
III.4.2	Comparaison des limites de détection.....	124
Conclusion	126
Références bibliographiques	128
Table des annexes	133
Annexe 1	: Altération du rendement de détection à l'aide de filtres gris : taux de comptage, $RCTD_{exp}$, rendement de détection ϵ_D calculé et activité A de la source scintillante K1	134
Annexe 2	: Altération du rendement de détection par ajout d'agent quenchant (nitrométhane) : taux de comptage, $RCTD_{exp}$, rendement de détection ϵ_D calculé et activité A de la source scintillante K2	138
Liste des figures	142
Liste des tableaux	144

Introduction

Reposant sur la transformation d'un rayonnement ionisant en un rayonnement lumineux, la scintillation est l'une des plus anciennes méthodes de détection de la radioactivité. A la fin de la première guerre mondiale, Ernest Rutherford a en effet employé la luminescence émise par des écrans recouverts de sulfure de zinc pour la détection des rayonnements alpha. L'apparition des photomultiplicateurs, se substituant à la détection directe par l'œil humain utilisée à cette époque, a ensuite permis le développement de compteurs à scintillations plus sensibles [1]. En 1950, l'utilisation de solutions organiques fluorées pour la détection du rayonnement bêta par les deux équipes indépendantes de Kallman et de Reynolds marque l'avènement des techniques de comptage par scintillation liquide [2]. Le premier compteur à scintillation liquide fut ainsi commercialisé en 1953. A la fin des années 1970, le développement des techniques de traitement du signal et des automatismes, favorisé par l'émergence des microprocesseurs, a permis la dissémination de cette technique de mesure des rayonnements dans de nombreux domaines d'application [3].

La scintillation liquide est actuellement l'une des techniques le plus fréquemment utilisée pour la mesure de l'activité de radionucléides émetteurs bêta purs (pour lesquels la désintégration radioactive n'est pas accompagnée de rayonnement gamma détectable par d'autres techniques). Elle est également employée pour la mesure des radionucléides se désintégrant par capture électronique ou par émission alpha. Plus particulièrement, la scintillation liquide présente un intérêt majeur pour la mesure des rayonnements bêta de faibles énergies. En plus de l'efficacité géométrique de détection de 4π que permet cette technique de mesure, le mélange direct de la prise d'essai à analyser avec le liquide scintillant représente en effet un avantage déterminant pour la détection de ces rayonnements. Il facilite par ailleurs la préparation de la source radioactive à mesurer. En revanche, la scintillation liquide est caractérisée par un faible rendement énergétique global. De plus, du fait des phénomènes d'affaiblissement lumineux affectant les mécanismes de la scintillation, ce rendement varie en fonction de la composition de la source scintillante et doit être déterminé pour chaque condition de mesure et chaque

échantillon mesuré [4]. Les compteurs à scintillation liquide à double photomultiplicateur commerciaux sont ainsi généralement équipés d'une source d'irradiation externe de l'échantillon qui permet d'évaluer ces interférences et, à partir d'un étalonnage préalable, de déterminer le rendement de détection propre à chacun des échantillons analysés. Cet étalonnage demeure toutefois spécifique du radionucléide mesuré, des conditions de mesure et du mécanisme d'affaiblissement lumineux mis en œuvre pour le réaliser.

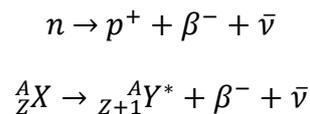
Reconnue par la section II (« mesure des radionucléides ») du Comité consultatif pour les rayonnements ionisants (CCRI(II)), la scintillation liquide à triples coïncidences est une méthode absolue de mesure d'activité des radionucléides se désintégrant par transition β^- pure et de certains radionucléides se désintégrant par capture électronique. Elle met en œuvre des compteurs à scintillation liquide équipés de trois photomultiplicateurs, spécifiquement développés pour cette application. Basée sur la modélisation statistique des phénomènes physiques à l'origine de l'émission des photons par le scintillateur et des impulsions électriques produites par les photomultiplicateurs, cette méthode permet, à partir du rapport du nombre de coïncidences triples à celui des coïncidences doubles (RCTD), de calculer spécifiquement le rendement de détection d'un échantillon d'activité inconnue, sans étalonnage préalable.

Technologie historiquement réservée aux laboratoires de métrologie primaire, un compteur à scintillation liquide à triples coïncidences destiné aux laboratoires d'analyses de routine est commercialisé depuis une dizaine d'année par la société HIDEX™. L'objectif de ce travail est d'évaluer l'intérêt de la méthode RCTD pour la surveillance de l'exposition interne des travailleurs exposés au tritium, émetteur bêta pur rencontré dans l'industrie nucléaire et dans certaines applications industrielles. Après un rappel des mécanismes physiques de la scintillation liquide et des phénomènes d'affaiblissement lumineux interférents dans les mesures mettant en œuvre cette technique, le modèle du rapport du nombre de coïncidences triples à celui des coïncidences doubles et la méthode de détermination du rendement de détection qui en découle seront présentés. Les performances analytiques de cette technique pour l'analyse du tritium urinaire, avec un appareil HIDEX™ 300 SL, seront ensuite évaluées et comparées à celles d'un compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur à partir d'échantillons d'intercomparaisons.

I. État de l'art et contexte de l'étude

I.1 Désintégrations β^-

La particule β^- est un électron émis lors de la désintégration radioactive d'un noyau présentant un excès de neutrons (par rapport au nombre de protons). Manifestation de l'interaction faible, cette désintégration résulte de la transformation d'un des neutrons n en proton p , suivie de l'émission par le noyau d'un électron (particule β^-) et d'un antineutrino $\bar{\nu}$. Elle est décrite par les équations suivantes [5] :



Au cours de la désintégration β^- du noyau X , le nombre de masse A demeure inchangé et le nombre atomique Z varie d'une unité : il s'agit d'une transformation isobarique. Le noyau Y final peut se trouver dans un état excité Y^* , caractérisé une énergie d'excitation E^* : la désexcitation s'effectue alors par une ou plusieurs transitions γ . L'énergie Q_{β^-} disponible dans la transformation, est partagée entre la particule β^- et l'antineutrino $\bar{\nu}$, sous forme d'énergie cinétique (l'énergie de recul communiquée au noyau fils est négligée), et le noyau Y excité. En négligeant la masse au repos de l'antineutrino $\bar{\nu}$, Q_{β^-} , s'écrit [5] :

$$Q_{\beta^-} = [M({}^A_Z X) - M({}^A_{Z+1} Y) - m_0]. c^2$$

$M({}^A_Z X)$ et $M({}^A_{Z+1} Y)$ représentent respectivement les masses des noyaux X et Y , m_0 , la masse au repos de l'électron et c , la vitesse de la lumière.

L'énergie d'une désintégration β^- se répartit entre l'électron et l'antineutrino $\bar{\nu}$ avec une distribution continue en énergie s'étendant de 0 à l'énergie maximale E_{β^-max} telle que [5] :

$$E_{\beta^-max} = Q_{\beta^-} - E^*$$

Les modes d'interaction des particules β^- avec la matière concernent essentiellement les électrons atomiques et les noyaux des atomes du milieu traversé. L'interaction avec les électrons atomiques induit des collisions inélastiques provoquant une excitation ou une ionisation de l'atome rencontré et une perte d'énergie de la particule β^- incidente. L'interaction avec les noyaux consiste en une diffusion inélastique radiative dans le champ coulombien du noyau : la particule β^- , ralentie et déviée sous l'effet de ce champ, émet un rayonnement X de freinage (également appelé *Bremsstrahlung*). Proportionnel à l'énergie de la particule β^- et au numéro atomique Z du matériau traversé, le transfert d'énergie par ce type de processus est beaucoup moins probable que par chocs inélastiques, notamment dans les conditions habituellement rencontrées pour la mesure d'activité des radionucléides émetteurs β^- par scintillation liquide [5].

I.2 Principes généraux de la scintillation liquide

La mesure d'activité par scintillation liquide repose sur la transformation du rayonnement ionisant émis lors de la désintégration d'un atome radioactif en un rayonnement lumineux détectable et quantifiable. L'énergie du rayonnement ionisant est en effet transférée, par l'intermédiaire des phénomènes d'excitation et d'ionisation des molécules du liquide scintillant et des photons lumineux qui en résultent, jusqu'aux photoélectrons créés au sein d'un photomultiplicateur. L'efficacité globale de la détection repose ainsi sur un couplage optimal de l'ensemble de ces processus de transfert d'énergie.

Le mélange de la prise d'essai de l'échantillon à analyser, en solution aqueuse par exemple, et du liquide scintillant est couramment désigné par les termes « scintillateur », « source scintillante » ou « mélange scintillant ». Ces dénominations sont employées indifféremment dans l'ensemble du présent mémoire.

I.2.1 Composition des liquides scintillants

Le liquide scintillant a pour rôle de transformer l'énergie du rayonnement ionisant émis par la désintégration d'un radionucléide, en impulsions lumineuses quantifiables. Il est principalement composé de molécules organiques fluorescentes (appelées « scintillateur primaire ») dissoutes dans un solvant organique. D'autres composants peuvent également être ajoutés tels qu'un solvant secondaire, une molécule fluorescente secondaire (« scintillateur secondaire »), ou encore des surfactants ou des agents complexants afin d'adapter le liquide scintillant à des applications particulières. La composition du liquide scintillant doit permettre d'une part (1) une parfaite miscibilité entre la matrice dans laquelle se trouve le radionucléide dont l'activité doit être mesurée et le solvant et, d'autre part, (2) un transfert efficace de l'énergie de la particule ionisante aux molécules fluorescentes, pour permettre l'émission de photons lumineux détectables par les photomultiplicateurs.

Composant principal du liquide scintillant, le solvant est constitué de molécules aromatiques. Il a pour fonction d'absorber l'énergie du rayonnement ionisant et de la propager aux molécules fluorescentes. Le solvant doit être relativement inerte chimiquement et transparent à la lumière. Historiquement, les molécules employées étaient le benzène et le toluène puis le xylène et le pseudocumène, moins toxiques. Les liquides scintillants commercialisés depuis les années 1980 font appel à des solvants de nouvelle génération : le di-isopropylnaphtalène (DIN), le phénylxylyléthane (PXE) ou le dodécylbenzène. Moins toxiques et possédant un point éclair beaucoup plus élevé, ces solvants présentent cependant une stabilité chimique moindre [3], [4].

Le scintillateur primaire a pour rôle de capter l'énergie d'excitation du solvant pour la transformer en lumière détectable avec le meilleur rendement possible. A cette fin, il doit posséder les caractéristiques suivantes : un bon couplage énergétique avec le

solvant ; une différence suffisante entre la longueur d'onde du pic du spectre d'absorption optique et celle du pic du spectre d'émission (déplacement de Stokes) ; un rendement de désexcitation radiative élevé et un temps de désexcitation court ; une émission de longueur d'onde compatible avec les photomultiplicateurs. Les molécules les plus couramment employées sont le 2,5-diphényloxazole (PPO), le p-terphényl (TP), le 2-phényl-5-(4-diphényl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) ou le (2-(4'-t-butylphényl)-5-(4''-diphényl)-1,3,4-oxadiazole (butyle-PBD). La concentration du scintillateur primaire est généralement comprise entre 5 et 10 g.L⁻¹ de solvant [3], [4].

Le cas échéant, l'ajout d'un scintillateur secondaire a pour objectif d'augmenter la longueur d'onde d'émission du liquide scintillant afin d'atteindre une longueur d'onde supérieure, compatible avec un rendement optimal des photomultiplicateurs. Les composés les plus utilisés sont le 1,4-di-(2-(5-phényloxazolyl))benzène (POPOP), le p-bis-(o-méthylstyryl)benzène (bis-MSB), le 2-(4-biphényl)-6-phénylbenzoxazole (PBBO) ou le (1,4-di-(2-(4-méthyl-5-phényloxazolyl))benzène (DMPOPOP). La concentration du scintillateur secondaire est d'environ 0,5 g.L⁻¹ de solvant [4].

Les liquides scintillants étant constitués de molécules organiques non miscibles à l'eau, des surfactants sont ajoutés afin d'assurer l'homogénéité du mélange avec la prise d'essai de l'échantillon dont l'activité est mesurée, qui se trouve, le plus souvent, en phase aqueuse. La concentration requise s'avérant généralement élevée (jusqu'à 30 % en volume), l'emploi de composés comportant des cycles aromatiques est privilégié pour ne pas altérer les propriétés de transfert d'énergie du solvant. L'iso-octylphénoxy-polyéthoxyéthanol (Triton X-100®) répond par exemple à ces contraintes. Le recours à des molécules polaires, si le volume de phase aqueuse apportée par l'échantillon est faible est également envisageable. L'éthanol peut dans ce cas être utilisé mais le phénoxyéthanol lui est préféré car il possède un cycle aromatique [3], [4].

I.2.2 Transfert d'énergie dans le scintillateur

Le rayonnement émis par le radionucléide interagit principalement avec le solvant du liquide scintillant : la faible concentration des molécules fluorescentes du scintillateur primaire rend en effet peu probable leur excitation directe. Les électrons incidents, ainsi

que, le cas échéant, les électrons secondaires créés par l'interaction rayonnement-matière, excitent ou ionisent les molécules de solvant du liquide scintillant. Les espèces ionisées se recombinent rapidement pour donner des espèces excitées. La majeure partie de cette excitation concerne des électrons σ qui dissipent cette énergie en chaleur. Seuls 10 % de l'énergie conduit à l'excitation des électrons π des molécules de solvant vers des états singulets ou triplets. Les états singulets se désexcitent très rapidement vers l'état singulet de plus basse énergie dont la durée de vie est de quelques dizaines de nanoseconde. Le transfert de l'énergie d'excitation d'une molécule de solvant à une autre est un processus non radiatif qui se poursuit jusqu'à ce que l'énergie soit convertie en chaleur ou transférée à une molécule fluorescente du scintillateur primaire. Le transfert d'énergie entre le solvant et le scintillateur est également de type non radiatif et repose probablement sur un processus d'interaction dipôle-dipôle entre ces deux molécules. Enfin, la désexcitation des états singulets des molécules fluorescentes du scintillateur primaire par transition radiative conduit à l'émission d'un photon de fluorescence. Les constantes de temps associées à ces phénomènes sont de l'ordre de la nanoseconde. Le processus de désexcitation des états triplets, par un phénomène de phosphorescence, est quant à lui moins probable et induit à une émission de lumière retardée [3], [4].

I.3 Appareillage : compteurs à scintillation liquide à double photomultiplicateur

Le rendement global du processus de scintillation liquide, et, par conséquent, le nombre moyen de photons produits sont très faibles (inférieur à une dizaine de photons par keV d'énergie absorbée par un liquide scintillant classique). La détection des photons doit donc faire appel à des photomultiplicateur très sensibles pour convertir l'énergie des photons lumineux émis par le scintillateur en électrons. La conception de la chambre de mesure doit de plus permettre la collecte d'un maximum de photons : elle est ainsi totalement étanche à la lumière et comporte des miroirs métalliques ou constitués par des peintures réfléchissantes (à base de dioxyde de titane par exemple) qui recouvrent ses parois internes [4], [6].

I.3.1 Photomultiplicateurs

Les tubes photomultiplicateurs sont constitués d'un cylindre de verre d'environ 5 cm de diamètre, dans lequel règne le vide. Située sur la face interne du tube photomultiplicateur, la photocathode est formée par un dépôt de composés bi-alcalins photosensibles (césium-antimoine par exemple). Par effet photoélectrique, elle émet des électrons après absorption des photons lumineux produits par le scintillateur. Le rendement quantique de la photocathode, rapport entre le nombre de photons incidents et le nombre de photoélectrons créés, est de l'ordre de 20 à 25 % pour le type de photomultiplicateurs généralement employé en scintillation liquide [4], [6]. Les photoélectrons produits par la photocathode sont ensuite accélérés et focalisés par un champ électrique puis multipliés par une série de dynodes (10 ou plus) aux bornes desquelles est appliquée une tension positive croissante par l'intermédiaire d'un pont diviseur de tension (Figure 1). Le champ électrique à travers le tube photomultiplicateur est ainsi de l'ordre de plusieurs centaines à un millier de volts. Le coefficient de multiplication de la première dynode peut atteindre 40 pour les meilleurs tubes ; les coefficients des autres dynodes sont d'environ 5. En fonction du nombre de dynodes, le gain d'un tube peut atteindre 10^7 à 10^8 [4], [7].

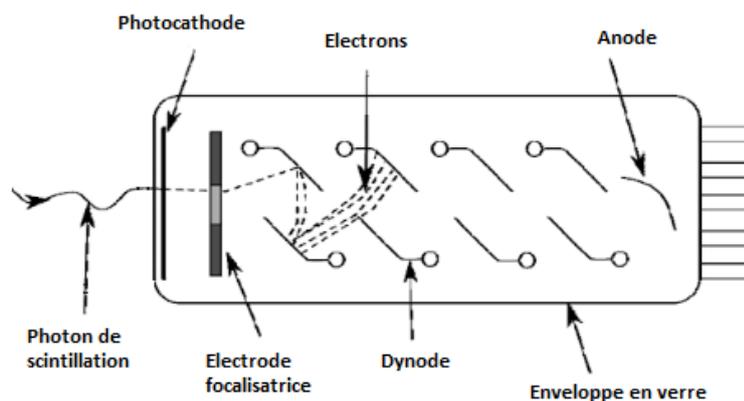


Figure 1 : Schéma de principe d'un tube photomultiplicateur [7]

I.3.2 Electronique de coïncidence et résolution temporelle

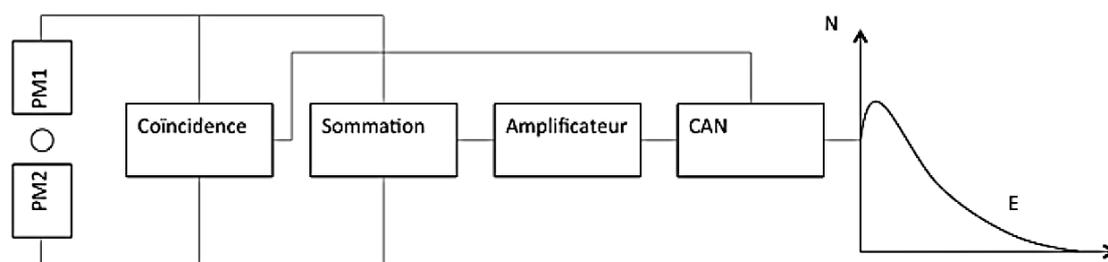
Sous l'effet de l'agitation thermique des électrons, la photocathode et le photomultiplicateur libèrent spontanément des électrons qui conduisent à la formation d'impulsions parasites. Sans correction ce phénomène, appelé « bruit thermique », génère ainsi un nombre d'impulsions de l'ordre de 10^5 par minute [8]. Cette composante du bruit de fond est éliminée par le dispositif de mesure en coïncidence des deux photomultiplicateurs dont le temps de résolution est de quelques dizaines de nanosecondes [4]. En effet, les photons lumineux émis par le scintillateur du fait de la particule β^- sont émis dans toutes les directions, en un flash multiphotonique de quelques dizaines de nanosecondes : ils peuvent donc être détectés simultanément par les deux photomultiplicateurs. En revanche, dans le cas du bruit de fond électronique, il n'y a pas simultanément du signal détecté par les deux photomultiplicateurs.

L'impulsion émise par le scintillateur du fait d'une particule β^- est en outre suivie d'une traîne de post-impulsions ayant principalement pour origine des artefacts électroniques au sein des photomultiplicateurs. Contrairement au bruit thermique, il convient de distinguer ces post-impulsions du bruit de fond et de les attribuer au signal produit par une seule et même désintégration du radionucléide dont on cherche à quantifier l'activité. Ces post-impulsions pouvant être en effet à l'origine de coïncidences fortuites, elles constituent une source d'erreur pour la mesure. Après la détection d'une impulsion, un temps mort de quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes est donc délibérément imposé pour prendre en compte ce phénomène : il est parfois appelé « *delay before burst* » (DBB). Ce délai est variable selon le radionucléide analysé et selon le liquide scintillant employé : la traîne de post-impulsions est généralement plus longue avec les liquides scintillants de dernière génération (dits « lents »), comme par exemple les liquides scintillants de la série Ultima Gold® (PerkinElmer), par opposition aux liquides scintillants traditionnels (dits « rapides ») [9].

I.3.3 Sommation, amplification et mise en forme du signal

Au-delà du circuit de coïncidence, les impulsions issues des deux photomultiplicateurs sont sommées en un signal unique afin d'optimiser le rapport signal

sur bruit et de compenser une éventuelle anisotropie de la source mesurée. Après amplification, un convertisseur analogique / numérique (CAN) traduit la hauteur ou l'intensité des impulsions en une valeur numérique correspondant à la hauteur de l'impulsion. Un analyseur multicanaux (MCA : *Multi Channel Analyser*) permet enfin de trier les impulsions afin d'obtenir un spectre en énergie des particules β^- émises et détectées par le scintillateur. La durée des impulsions fournies par les photomultiplicateurs étant de quelques nanosecondes, la chaîne de traitement du signal (discriminateurs, préamplificateurs, amplificateurs) doit être rapide [6]. La figure 2 résume les différents modules électroniques d'une chaîne de mesure par scintillation liquide.



CAN : convertisseur analogique - numérique

Figure 2 : Schéma de principe d'une chaîne de mesure par scintillation liquide (d'après [6])

I.3.4 Pic de photoélectron unique et réglage du seuil des discriminateurs

Le pic correspondant à la distribution des charges créées à la sortie du photomultiplicateur par l'émission d'un seul photoélectron par la photocathode est appelé « pic du photoélectron unique ». Ses caractéristiques permettent d'apprécier la qualité intrinsèque d'un photomultiplicateur qui sera d'autant meilleure que le rapport pic/vallée est élevé et que sa résolution (largeur à mi-hauteur) est faible. Les fluctuations statistiques du gain de la première dynode sont la cause principale de l'altération de la résolution du pic de photoélectron unique [4].

Le seuil des discriminateurs d'amplitude de chacun des photomultiplicateurs (situés à la sortie de la dernière dynode et en amont du système de coïncidences) doit en

outre être ajusté dans la vallée précédant le pic de photoélectron unique. Cette zone est en effet peu sensible aux fluctuations du gain du photomultiplicateur et le bruit de fond électronique y est minimal [1]. La résolution du pic de photoélectron unique doit donc être suffisante pour permettre un ajustement correct du seuil des discriminateurs (Figure 3) [4].

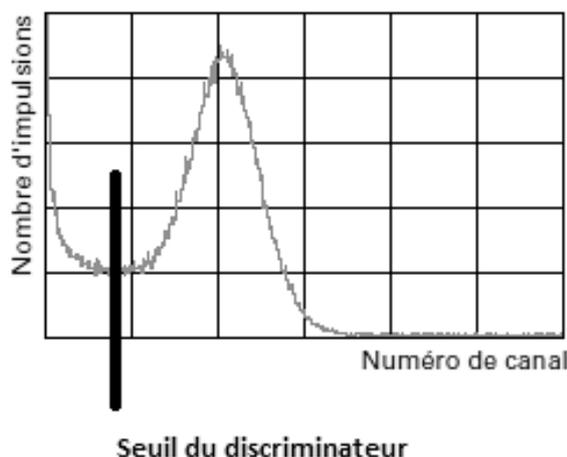


Figure 3 : Pic du photoélectron unique et zone d'ajustement du seuil du discriminateur [4]

I.3.5 Systèmes de réduction du bruit de fond ambiant

En plus du bruit de fond des photomultiplicateurs (éliminé par le circuit de coïncidence précédemment décrit) et de l'électronique de l'appareil, les mesures en scintillation liquide peuvent être perturbées par le rayonnement ambiant. Celui-ci résulte essentiellement de la désintégration des radionucléides naturels, notamment le ^{40}K et le ^{222}Rn et ses descendants, ainsi que des gerbes de particules secondaires créées par le rayonnement cosmique. Les méthodes de réduction de ce bruit de fond reposent principalement sur un blindage passif en plomb doublé d'un blindage en cuivre. Des systèmes d'anticoïncidence à garde active, mettant en œuvre des détecteurs de garde de type scintillateurs liquides, scintillateurs plastiques ou scintillateurs inorganiques tels que le cristal de BGO (bismuth germanium oxide), sont également proposés sur certains modèles de scintillateur à bas bruit de fond. Notons que les photomultiplicateurs sont par ailleurs sensibles aux champs magnétiques. Les blindages classiques, tels le mu-métal,

sont cependant inefficaces vis-à-vis des composantes de champs à très basse fréquence [4].

I.3.6 Passeurs automatiques d'échantillons

Les appareils de scintillation liquide comportent le plus souvent un passeur automatique d'échantillons permettant le traitement automatisé de grandes séries d'échantillons. Ce passeur intègre dans un même ensemble la chambre de mesure, les photomultiplicateur, l'électronique, voire l'informatique de mesure. La figure 4 représente une vue d'ensemble d'un appareil TriCarb® 3110-TR (PerkinElmer).



Figure 4 : Vue d'ensemble d'un appareil TriCarb® 3110-TR (PerkinElmer)

I.3.7 Flaconnages

Le flaconnage est disponible en deux volumes : 10 ou 22 mL. Les matériaux de constitution des flacons sont le verre ou des polymères. Le verre présente l'avantage d'une bonne transparence et d'une bonne inertie chimique, mais présente un bruit de fond radioactif supérieur à celui des polymères. Le polyéthylène est le polymère le plus couramment utilisé. Généralement bon marché, les flacons en polyéthylène présentent l'inconvénient d'être perméables à certains solvants composant les scintillateurs, ainsi qu'à certains radionucléides tel que le tritium. Leur transparence est moins bonne que celle des flacons en verre, mais leur état de surface diffusant favorise le transfert des photons lumineux [4].

I.4 Quenching

Le quenching (« affaiblissement lumineux » dans son acception française) désigne l'ensemble des phénomènes physico-chimiques susceptibles d'interférer dans les mécanismes de conversion de l'énergie des particules ionisantes émises par la désintégration des radionucléides présents dans le scintillateur, en photons lumineux. Ces phénomènes se caractérisent : (1) par une réduction du nombre de photons lumineux émis, et donc du rendement de détection, et (2) par une diminution de l'énergie des photons émis, et donc de l'amplitude des impulsions mesurées. Pour des échantillons quenchés, les spectres de radionucléide détectés présentent ainsi des taux de comptage diminués et un décalage vers les faibles énergies (Figure 5). De plus, le rendement de la scintillation liquide pour la mesure des émetteurs β^- étant faible (un électron de 1 keV produit moins de 10 photons), les performances de l'analyse des émetteurs β^- de faibles énergies, tel que le tritium, sont significativement affectés par les phénomènes de quenching [4], [6].

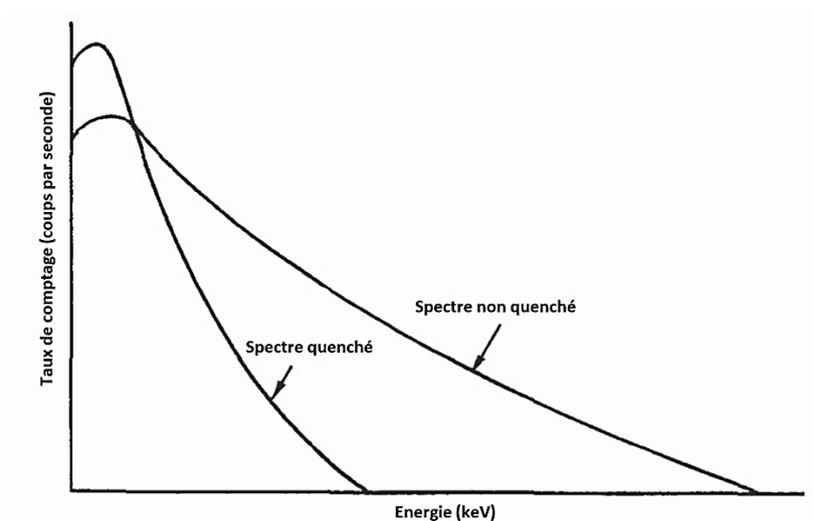


Figure 5 : Effets des phénomènes de quenching sur les spectres mesurés en scintillation liquide

Trois mécanismes de quenching sont observés : (1) le quenching chimique, (2) le quenching de couleur et (3) le quenching d'ionisation.

I.4.1 Quenching chimique

Le quenching chimique est causé par la présence dans le scintillateur d'espèces chimiques susceptibles de capter l'énergie d'excitation des molécules de solvant avant qu'elle ne soit transférée au soluté scintillant. L'importance du quenching chimique dépend de la concentration de l'espèce quenchante ainsi que des durées de vie des états excités du solvant. Les espèces chimiques comportant des sites capteurs d'électrons (hydrocarbures halogénés, acides organiques, amines, alcènes aliphatiques, sulfures, cétones hydrocarbures aliphatiques nitrés et oxygène dissous) engendrent un quenching chimique important [4], [6].

I.4.2 Quenching de couleur

Le quenching de couleur résulte de l'absorption ou de l'atténuation des photons émis par le scintillateur primaire ou secondaire par des espèces colorées présentes dans l'échantillon ou issues de la dégradation du liquide scintillant. Les photons de scintillation sont alors détectés par les photomultiplicateurs avec un rendement inférieur (atténuation) voire non détectés (absorption). Le phénomène de quenching de couleur peut également induire une anisotropie de l'émission des photons et perturbe leur détection par les photomultiplicateurs fonctionnant en coïncidence : un événement se produisant en bordure du flacon de scintillation et à proximité d'un photomultiplicateur ne sera pas détecté avec la même efficacité par le photomultiplicateur opposé [4], [6].

I.4.3 Quenching d'ionisation

Le quenching d'ionisation est dû à l'augmentation de la probabilité de recombinaison non-radiative des espèces excitées du solvant lorsque leur densité locale est forte. Ces conditions apparaissent lorsque la particule ionisante en cause présente un fort transfert linéique d'énergie (TEL), comme les particules α ou les électrons de faibles

énergies. Le rendement lumineux en scintillation liquide dépend donc de la nature et de l'énergie du rayonnement mesuré (caractérisées par son TEL). Le quenching d'ionisation explique ainsi le fait que le rendement lumineux moyen d'un scintillateur contenant un radionucléide émetteur α est environ dix fois inférieur à celui obtenu avec des radionucléides émettant des électrons.

Pour les électrons, le quenching d'ionisation a pour conséquence la non-linéarité du processus d'émission de lumière en scintillation liquide : le nombre de photons émis en moyenne n'est pas proportionnel à l'énergie déposée par ces particules ionisantes dans le liquide scintillant. Cette non-linéarité augmente avec le TEL : un émetteur β^- de faibles énergies générera un quenching d'ionisation plus intense qu'un émetteur β^- de fortes énergies. Elle est décrite par le modèle semi-empirique de Birks qui détermine le nombre moyen de photons émis $m(E)$ en fonction de l'énergie E déposée dans le liquide scintillant selon la formule suivante [4], [6] :

$$m(E) = \int_0^E \frac{\eta_0 dE}{1 + kB \frac{dE}{dx}} \quad (1)$$

où :

- η_0 est le rendement lumineux intrinsèque du scintillateur (également appelé « figure of merit » ou facteur de mérite), il est homogène à un nombre de photons émis par unité d'énergie absorbée par le scintillateur (photons.keV⁻¹),
- $\frac{dE}{dx}$ est la perte d'énergie linéique (ou pouvoir d'arrêt) dans le scintillateur de la particule incidente à l'énergie E , elle est exprimée en MeV.cm⁻¹,
- kB est le paramètre semi-empirique du modèle (appelé « paramètre de quenching d'ionisation » ou « paramètre de Birks »), il est exprimé en cm.MeV⁻¹.

1.4.4 Méthodes de correction du quenching sur les compteurs à scintillation à double photomultiplicateur

Le rendement de détection d'une mesure par scintillation liquide est fonction des phénomènes de quenching au sein du scintillateur et de leur intensité. Ceux-ci dépendent

principalement de la nature du liquide scintillant ainsi que du volume et de la composition de la matrice de l'échantillon dont l'activité est mesurée (concentration en molécules organiques, en acides et en minéraux...). Pour les matrices complexes et de composition variable telles que les eaux de surface ou les urines, la détermination du rendement de détection propre à l'échantillon mesuré, en fonction d'un paramètre caractéristique du quenching, est indispensable [4]. Pour les compteurs à scintillation à double photomultiplicateur, plusieurs techniques répondent à cet objectif.

Les plus anciennes sont fondées sur le déplacement du spectre du radionucléide analysé, caractérisé par la méthode du rapport des canaux ou par le calcul du barycentre du spectre. Pour un radionucléide donné, la mesure d'un jeu de sources étalons quenchées permet de déterminer le rendement de détection en fonction, respectivement, du rapport des canaux ou d'un indicateur de quenching calculé à partir du barycentre du spectre du radionucléide mesuré.

Plus récentes, les techniques basées sur le déplacement d'un spectre Compton – électrons produits par la diffusion dans le scintillateur des émissions γ d'une source externe placée temporairement à proximité du flacon de scintillation – reposent sur les mêmes approches que les méthodes précédemment évoquées. En revanche, l'indicateur de quenching est dans ce cas déterminé par l'intermédiaire de la source externe. Selon les constructeurs, la source externe est constituée par ^{133}Ba ou ^{152}Eu . L'activité de ces sources est telle qu'un spectre Compton comportant quelques dizaines de milliers d'impulsions peut être acquis en quelques secondes. Stockée dans un château de plomb, la source est déplacée dans la chambre de mesure par un système mécanique ou pneumatique afin de mesurer l'indicateur de quenching caractéristique de l'échantillon avant la mesure de l'activité. Cet indicateur peut être déterminé selon le rapport des canaux, la position du front Compton (paramètres H#, défini par Horrocks, et SQP(E) : *Spectral End Point Calculations* par exemple) ou encore le barycentre du spectre Compton (SIE : *spectral index of external standard* et, actuellement le plus employé, le tSIE *transformed spectral index of external Standard*, par exemple) [4], [6]. En pratique, une courbe de correction de quenching est constituée à partir d'un jeu de sources étalons d'une même activité connue du radionucléide d'intérêt, dans lesquelles une quantité croissante d'agent quenchant est ajoutée. Les mesures de l'indicateur de quenching et du taux de comptage net pour chacune des sources étalons définissent ainsi l'équation du

rendement en fonction de l'indicateur de quenching. L'application de cette dernière à des échantillons inconnus permet de déterminer le rendement de détection correspondant à l'indicateur de quenching propre à l'échantillon et de calculer l'activité du radionucléide d'intérêt. Une courbe de quenching (ou courbe d'affaiblissement lumineux) est spécifique du radionucléide mesuré, de la nature du flacon, du rapport des volumes respectifs et de la nature du liquide scintillant employé et de la matrice de l'échantillon. Les courbes de quenching chimique sont différentes des courbes de quenching de couleur.

I.5 Méthode du rapport des coïncidences triples à doubles

La méthode du rapport des coïncidences triples à doubles (RCTD), ou *triple to double coincidence ratio* (TDCR) en anglais, est une méthode de mesure absolue par scintillation liquide de l'activité des radionucléides se désintégrant par transition β^- pure ou par capture électronique. Méthode primaire mise en œuvre par de nombreux laboratoires nationaux de métrologie, la méthode RCTD nécessite l'utilisation de compteurs à scintillation spécifiques comportant trois photomultiplicateurs fonctionnant en coïncidences multiples. Contrairement aux compteurs classiques à double photomultiplicateur, la méthode RCTD ne nécessite pas d'étalonnage préalable à l'aide d'une source radioactive raccordée aux étalons internationaux. La détermination de la valeur du RCTD, à partir de la mesure du nombre de doubles et de triples coïncidences, permet d'accéder au rendement de détection de la source [10].

I.5.1 Principe général de la méthode RCTD

La méthode RCTD repose sur la modélisation statistique des phénomènes physiques à l'origine de l'émission des photons par le scintillateur et des impulsions électriques produites par les photomultiplicateurs. Elle est construite sur trois hypothèses fondamentales concernant la statistique du nombre de photons lumineux émis, la probabilité de détection d'un photon par les photomultiplicateurs et la non-linéarité de l'émission de lumière par le scintillateur.

I.5.1.1 Hypothèse sur la statistique du nombre de photons lumineux émis

Pour un rayonnement mono-énergétique, la densité de probabilité du nombre de photons lumineux émis suit une distribution de Poisson. Ainsi, si le dépôt d'une énergie E dans le scintillateur conduit à l'émission d'un nombre moyen de m photons, la probabilité d'émission de x photons sera [4] :

$$P(x|m) = \frac{m^x e^{-m}}{x!} \quad (2)$$

I.5.1.2 Hypothèse sur la probabilité de détection d'un photon par les photomultiplicateurs

Le rendement de détection ε est égal à la probabilité de détection d'un ou de plusieurs photons par un photomultiplicateur. Par hypothèse, cette probabilité est non-nulle [3]. L'ajustement du seuil des discriminateurs des photomultiplicateurs dans la vallée précédent le pic de photoélectron unique (Figure 3) permet d'obtenir les conditions vérifiant cette hypothèse [3], [10]. Ainsi, en considérant que la probabilité de détection est le complément de la probabilité de non-détection, le rendement de non-détection peut être assimilé à la probabilité d'émission de zéro photon pour m en moyenne, soit $P_0 = P(0|m)$. En utilisant l'équation (2), le rendement de détection ε est alors donné par l'équation suivante [3] :

$$\varepsilon = 1 - P_0 = 1 - P(0|m) = 1 - e^{-m} \quad (3)$$

Pour un compteur à scintillation liquide comportant n photomultiplicateurs dont le rendement quantique des photocathodes est ν_i , le rendement de détection ε_i de chacun des photomultiplicateurs équipant le compteur devient alors :

$$\varepsilon_i = 1 - e^{-\frac{\nu_i m}{n}} \quad (4)$$

La distribution statistique du nombre de photoélectrons produits par un photomultiplicateur résulte ainsi d'une cascade de trois processus aléatoires : distribution

de Poisson pour l'émission de lumière, distribution multinomiale pour la répartition des photons dans la chambre de mesure (entre les n photomultiplicateurs) et processus binomial pour l'effet photoélectrique au niveau de la photocathode. Il a été démontré que la résultante de cette cascade obéit à une distribution statistique poissonnienne [3]. Sur la base de ce résultat, les probabilités de détection des différents événements possibles pour un compteur à n photomultiplicateurs peuvent être décrites. La figure 6 ci-après illustre quelques-uns des événements d'intérêt dans le cas d'un compteur à scintillation liquide comportant trois photomultiplicateurs en coïncidence (respectivement nommés A, B et C).

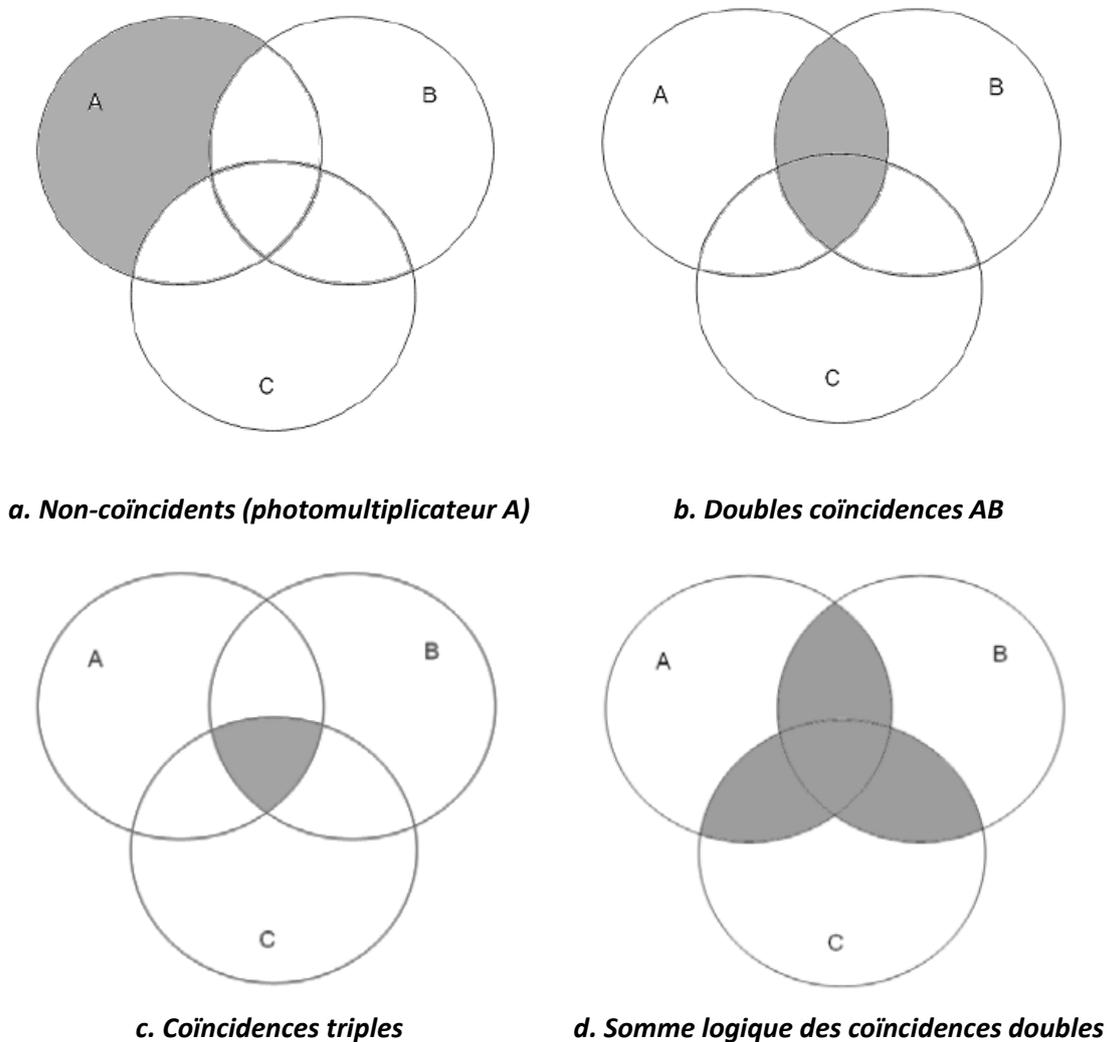


Figure 6 : Représentation de quelques évènements d'intérêt pour un compteur à trois photomultiplicateurs (A, B et C) [11].

Une coïncidence triple constitue également une coïncidence double pour chacun des trois couples de photomultiplicateur (AB, BC et CA). La somme logique des doubles coïncidences est ainsi définie par la somme de toutes les coïncidences doubles « pures » (Figure 6) et des triples coïncidences. Le tableau I ci-dessous donne les probabilités de détection de l'ensemble des événements possibles pour un compteur à scintillation liquide équipé de trois photomultiplicateurs de rendement quantique ν identique (photomultiplicateurs dits « symétriques »).

Tableau I : Probabilité de détection des différents événements pour un compteur à trois photomultiplicateurs (A, B et C) dont le rendement quantique ν est identique [3].

Événement	Signal ⁽¹⁾	Probabilité de détection P	
		$(\nu_A = \nu_B = \nu_C \Rightarrow p_A = p_B = p_C = p_0)$	
A	U	$1-p_0$	
A ou B	U	$1-p_0$	
A+B	S	$1-p_0^2$	$(1-p_0)(1+p_0)$
AB	D	$1-(2p_0-p_0^2)$	$(1-p_0)^2$
A ou B ou C	U	$1-p_0$	
A+B ou B+C ou A+C	S_2	$1-p_0^2$	$(1-p_0)(1+p_0)$
A+B+C	S_3	$1-p_0^3$	$3(1-p_0)-3(1-p_0)^2+(1-p_0)^3$
AB ou BC ou AC	D	$1-(2p_0-p_0^2)$	$(1-p_0)^2$
AB+BC ou AB+AC ou BC+AC	D_2	$1-(p_0+p_0^2-p_0^3)$	$2(1-p_0)^2-(1-p_0)^3$
AB+BC+AC	D_3	$1-(3p_0^2-2p_0^3)$	$3(1-p_0)^2-2(1-p_0)^3$
ABC	T	$1-(3p_0-3p_0^2+p_0^3)$	$(1-p_0)^3$

(1) : U : signaux non-coïncidents ; S, S_2 , S_3 : somme logique de signaux non-coïncidents, D : coïncidences doubles ; D_2 , D_3 : somme logique des coïncidences doubles ; T : coïncidences triples.

A partir des probabilités déterminées dans le tableau I, il est alors possible, pour un compteur à scintillation liquide comportant trois ($n=3$) photomultiplicateurs en coïncidence (respectivement nommés A, B et C) et de rendement quantique ν identique,

de calculer les rendements de détection ε_D pour la somme logique des coïncidences doubles D_3 (équation 5) et ε_T pour les coïncidences triples T (équation 6) :

$$\varepsilon_D = 3 \left(1 - e^{-\frac{\nu m}{3}}\right)^2 - 2 \left(1 - e^{-\frac{\nu m}{3}}\right)^3 \quad (5)$$

$$\varepsilon_T = \left(1 - e^{-\frac{\nu m}{3}}\right)^3 \quad (6)$$

I.5.1.3 Hypothèse sur la non-linéarité du nombre de photons émis en fonction de l'énergie déposée dans le scintillateur liquide

Le quenching d'ionisation précédemment évoqué (paragraphe I.4.3) traduit la non-linéarité du processus d'émission de lumière en scintillation liquide : le nombre de photons émis en moyenne n'est pas proportionnel à l'énergie déposée par les électrons, plus particulièrement lorsqu'il s'agit d'électrons de faibles énergies. Ce phénomène dépend de la densité locale de dépôt d'énergie et donc du TEL. Le modèle semi-empirique de Birks (équation 1) permet de décrire cette non-linéarité et donne le nombre moyen de photons émis $m(E)$ pour l'absorption dans le scintillateur d'une énergie E .

I.5.1.4 Mise en équation et résolution des équations de la méthode RCTD

En notant $S(E)$ la densité de probabilité décrivant le spectre normalisé de l'énergie émise par un radionucléide émetteur β^- et absorbée par le scintillateur, le rapport arithmétique des probabilités de coïncidences triples sur les coïncidences doubles, RCTD, s'écrit [4] :

$$RCTD = \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_D} = \frac{\int_0^{E_{max}} S(E)(1 - e^{-\eta})^3 dE}{\int_0^{E_{max}} S(E)(3(1 - e^{-\eta})^2 - 2(1 - e^{-\eta})^3) dE} \quad (7)$$

$$\text{avec } \eta = \frac{\nu}{3} \int_0^E \frac{\eta_0 dE}{1 + kB \frac{dE}{dx}}$$

où :

- E_{max} est l'énergie maximale du spectre β^- ;
- ν est le rendement quantique des photomultiplicateurs ;
- ε_T est le rendement calculé des coïncidences triples ;
- ε_D est le rendement calculé des coïncidences doubles (somme logique) ;
- η_0 est le rendement lumineux intrinsèque du scintillateur (« figure of merit »), homogène à un nombre de photons émis par unité d'énergie absorbée (photons.keV⁻¹) ;
- $\frac{dE}{dx}$ est la perte d'énergie linéique (ou pouvoir d'arrêt) dans le scintillateur de la particule incidente à l'énergie E , elle est exprimée en MeV.cm⁻¹ ;
- kB est le paramètre semi-empirique du modèle (appelé « paramètre de quenching d'ionisation » ou « paramètre de Birks »), il est exprimé en cm.MeV⁻¹.

Pour un grand nombre de désintégrations observées, le rapport expérimental des taux de comptages des coïncidences triples à doubles N_T/N_D converge vers le rapport des probabilités de détection des coïncidences triples à doubles. En conséquence, $\varepsilon_T / \varepsilon_D$ est mesurable et l'équation (7) peut être résolue si le spectre $\beta^- S(E)$ et kB sont connus. Cette résolution consiste alors à déterminer le paramètre libre M , produit du rendement quantique des photomultiplicateurs ν par un rendement lumineux intrinsèque du scintillateur η_0 (soit $M = \nu \cdot \eta_0$), tel que le rapport expérimental $RCTD_{exp}$ du taux de comptage des coïncidences triples à doubles soit égal au rapport calculé des rendements de détection des coïncidences triples à doubles. Le paramètre libre M est homogène à un nombre de photoélectrons produits par la photocathode par unité d'énergie absorbée par le scintillateur (photoélectrons.keV⁻¹).

Dans le cas de spectres β^- , la résolution de l'équation (7) nécessite une approche numérique qui s'appuie généralement sur un algorithme de bisection. La méthode de bisection est basée sur le théorème des valeurs intermédiaires (ou théorème de Bolzano) qui considère qu'une fonction réelle continue $f(x)$ a au moins une racine dans l'intervalle $[a, b]$. Elle consiste à diviser initialement l'intervalle en deux en calculant la moyenne arithmétique $m = (a + b) / 2$. Puis, de manière récursive, selon que $f(a)$ et

$f(a)$ ou $f(b)$ et $f(b)$ sont de signes contraires, l'algorithme est appliqué au sous-intervalle pour lequel le changement de signe se produit [9]. Dans le cas qui nous intéresse, on considère a et b , respectivement valeurs minimale et maximale arbitraires du paramètre libre M (par exemple 0,001 photoélectron.keV⁻¹ et 10 photoélectrons.keV⁻¹), et leur moyenne arithmétique $m = (a + b) / 2$. Le rapport expérimental $RCTD_{exp}$ des taux de comptages des coïncidences triples à doubles N_T/N_D est comparé au rapport des probabilités de détection des coïncidences triples à doubles, calculé pour ces valeurs de paramètre libre. Si le rapport expérimental est supérieur au rapport calculé alors a prend la valeur de m ; dans le cas contraire, b prend la valeur de m . La comparaison est ainsi répétée jusqu'à converger vers la valeur du paramètre libre M pour laquelle le rapport expérimental $RCTD_{exp}$ du taux de comptage en coïncidences triples à doubles est égal au rapport calculé des rendements de détection des coïncidences triples à doubles.

La valeur du paramètre libre M ainsi déterminée permet alors de calculer le rendement de la somme logique des coïncidences doubles ε_D puis la valeur de l'activité A du radionucléide présent dans l'échantillon analysé à partir de la mesure des coïncidences doubles N_D [3], [4].

Si les rendements quantiques ν_x des photomultiplicateurs sont différents (photomultiplicateurs dits « asymétriques »), chaque coïncidence double doit être considérée individuellement. L'expression des trois valeurs de rapport des coïncidences triples à doubles se traduit par un système de trois équations [3] :

$$\begin{aligned}
 \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_{AB}} &= \frac{\int_0^{E_{max}} S(E)(1 - e^{-\eta_A})(1 - e^{-\eta_B})(1 - e^{-\eta_C})dE}{\int_0^{E_{max}} S(E)(1 - e^{-\eta_A})(1 - e^{-\eta_B})dE} \\
 \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_{BC}} &= \frac{\int_0^{E_{max}} S(E)(1 - e^{-\eta_A})(1 - e^{-\eta_B})(1 - e^{-\eta_C})dE}{\int_0^{E_{max}} S(E)(1 - e^{-\eta_B})(1 - e^{-\eta_C})dE} \\
 \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_{AC}} &= \frac{\int_0^{E_{max}} S(E)(1 - e^{-\eta_A})(1 - e^{-\eta_B})(1 - e^{-\eta_C})dE}{\int_0^{E_{max}} S(E)(1 - e^{-\eta_A})(1 - e^{-\eta_C})dE}
 \end{aligned} \tag{8}$$

$$\text{avec } \eta_X = M_X \int_0^E \frac{dE}{1 + kB \frac{dE}{dx}} \quad X = A, B \text{ ou } C$$

et $M_X = \nu_X \cdot \eta_0$ paramètre libre du photomultiplicateur X

où :

- E_{max} est l'énergie maximale du spectre β^- ;
- ε_T est le rendement calculé des coïncidences triples ;
- ε_{AB} , ε_{BC} et ε_{AC} sont, respectivement, les rendements calculés des coïncidences doubles AB, BC et AC ;
- ν_X est le rendement quantique du photomultiplicateur X ;
- η_0 est le rendement lumineux intrinsèque du scintillateur (« figure of merit »), homogène à un nombre de photons émis par unité d'énergie absorbée (photons.keV⁻¹) ;
- $\frac{dE}{dx}$ est la perte d'énergie linéique (ou pouvoir d'arrêt) dans le scintillateur de la particule incidente à l'énergie E, elle est exprimée en MeV.cm⁻¹ ;
- kB est le paramètre semi-empirique du modèle (appelé « paramètre de quenching d'ionisation » ou « paramètre de Birks »), il est exprimé en cm.MeV⁻¹.

De la même manière que dans le cas de photomultiplicateurs de rendement quantique identique, pour un grand nombre de désintégrations observées, les rapports expérimentaux des taux de comptages des coïncidences triples à doubles (N_T/N_{AB} , N_T/N_{BC} et N_T/N_{AC}) convergent vers les rapports des probabilités calculées des coïncidences triples à doubles, et donc les rendements de détection : $\varepsilon_T/\varepsilon_{AB}$, $\varepsilon_T/\varepsilon_{BC}$ et $\varepsilon_T/\varepsilon_{AC}$. Le spectre $\beta^- S(E)$ et kB étant connus, la résolution du système d'équations (8) consiste à déterminer les paramètres libres M_A , M_B et M_C tels que le rapport calculé des rendements des coïncidences triples à doubles s'égalise avec le rapport expérimental $RCTD_{exp}$ des comptages triples à doubles (N_T/N_D). L'algorithme de minimisation du Downhill Simplex permet de trouver les valeurs des trois paramètres

libres, par la minimisation de la somme des écarts quadratiques entre les rapports calculés et les rapports expérimentaux [3] :

$$\Delta = \left(\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_{AB}} - \frac{N_T}{N_{AB}} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_{BC}} - \frac{N_T}{N_{BC}} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_{AC}} - \frac{N_T}{N_{AC}} \right)^2 \quad (9)$$

où ε_T est le rendement calculé des coïncidences triples, ε_{AB} , ε_{BC} et ε_{AC} sont, respectivement, les rendements calculés des coïncidences doubles AB, BC et AC et N_T , N_{AB} , N_{BC} et N_{AC} sont les taux de comptage des coïncidences triples et doubles AB, BC et AC.

Les valeurs des paramètres libres ainsi obtenus permettent alors de déterminer les rendements de coïncidences doubles puis la valeur de l'activité du radionucléide à partir de la mesure du taux de comptage de chacune des coïncidence double considérée.

Pour les radionucléides émetteurs β^- purs, les équations (7) ou (8), selon que les photomultiplicateurs du compteur à scintillation liquide sont symétriques ou non, présentent une solution unique, et le rendement de détection des coïncidences doubles ε_D est une fonction monotone du rapport RCTD. Les courbes de rendement de détection des coïncidences doubles ε_D en fonction du rapport RCTD sont donc continues et croissantes pour des radionucléides tels que le ^3H , le ^{14}C , le ^{63}Ni , le ^{32}P , le ^{33}P , le ^{35}S , le ^{89}Sr ou le ^{90}Sr . En revanche, les équations (7) ou (8) peuvent avoir jusqu'à trois solutions pour les radionucléides se désintégrant par capture électronique et émetteurs d'électrons de conversion et Auger, et présentant un spectre d'émission discontinu tels que le ^{55}Fe , ^{54}Mn ou le ^{139}Ce (Figure 7). Dans ces cas, plusieurs valeurs de rendement de coïncidences doubles ε_D peuvent correspondre à une même valeur du rapport RCTD. Il est alors nécessaire d'adapter les conditions de mesure afin d'accéder à une gamme de valeurs du rapport $RCTD_{exp}$ pour lesquelles le rendement de détection est une fonction monotone du rapport RCTD [1], [3].

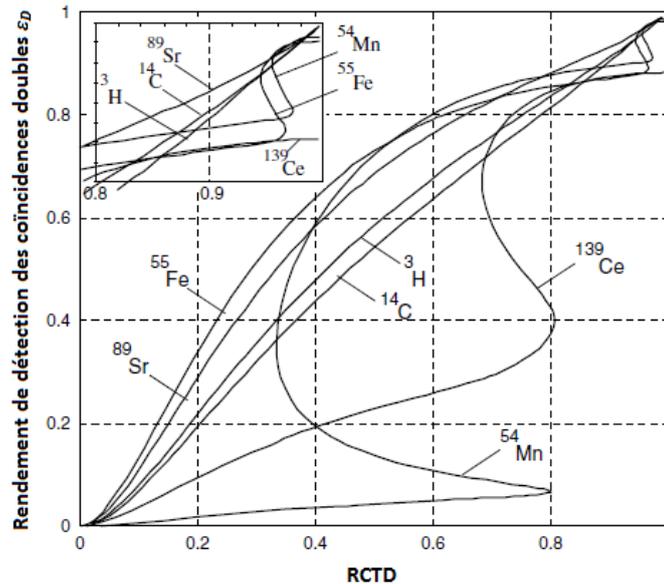


Figure 7 : Exemple de valeurs calculées du rendement de détection des coïncidences doubles ε_D (somme logique) en fonction du rapport RCTD pour quelques radionucléides se désintégrant par émission β^- pure ou par capture électronique [1].

I.5.2 Détermination des fonctions et des paramètres des équations de la méthode RCTD

Résoudre les équations de la méthode RCTD précédemment établies nécessite préalablement de déterminer : (1) la fonction $S(E)$ décrivant le spectre normalisé de l'énergie des électrons absorbée par le scintillateur (sous la forme d'une densité de probabilité) ainsi que, pour ce qui concerne la formule de Birks, (2) la fonction $\frac{dE}{dx}$ de la perte d'énergie linéique des électrons dans le scintillateur employé et (3) le paramètre semi-empirique kB .

I.5.2.1 Fonction $S(E)$ du spectre d'énergie : cas des désintégrations β^-

Seules les fonctions décrivant les spectres des désintégrations β^- sont exposées dans le présent mémoire. Le lecteur pourra se référer, par exemple, à l'article de R. Broda et *al.* [3] pour les méthodes de calcul des spectres des électrons directement et indirectement émis lors des désintégrations par capture électronique (respectivement

électrons Auger et électrons secondaires créés par les interactions des rayonnements X ou γ émis avec le milieu traversé).

Lors de la désintégration d'un noyau présentant un excès de neutrons par émission β^- , l'énergie disponible est partagée entre l'électron émis, le neutrino et le noyau fils. Cette désintégration à trois corps explique le caractère continu des spectres d'énergie des particules β^- . La forme de ces spectres est influencée par la nature de la transition – « permise » ou « interdite » selon la structure du noyau concerné – et par certains effets atomiques. Les spectres continus des particules β^- présentent ainsi des formes variées [12].

Un spectre d'émission β^- représente le nombre de particules β^- émises par unité de temps avec une énergie totale W comprise entre W et $W+dW$. Il peut être décrit par l'équation suivante [12], [13] :

$$N(W)dW = \left(\frac{g^2}{2\pi^3} \right) \cdot pW(W_0 - W)^2 \cdot F(Z, W) \cdot C(W)dW \quad (10)$$

où :

- g est la constante de couplage de l'interaction faible ($g = 1,41 \cdot 10^{-56} \text{ J.cm}^3$) ;
- W est l'énergie totale de l'électron avec $W = 1 + E_{cin}/m$ (E_{cin} étant l'énergie cinétique de l'électron et m masse de l'électron au repos) ;
- W_0 est l'énergie totale maximale avec $W = 1 + E_{max}/m$ (E_{max} étant l'énergie cinétique maximale de l'électron) ;
- $pW(W_0 - W)^2$ est le facteur représentant la répartition de l'impulsion totale entre l'électron et le neutrino ;
- Z est le numéro atomique du nucléide fils ;
- $F(Z, W)$ est la fonction de Fermi. Elle corrige les effets coulombiens dus au noyau (modélisation de la charge du noyau, modélisation du potentiel coulombien) ;
- $C(W)$ est le facteur de forme. Il inclut les autres facteurs influençant la forme du spectre (structure nucléaire, corrections d'écrantage dues au nuage électronique et corrections radiatives).

La classification des transitions β repose sur la différence du moment angulaire de spin ($\Delta J = J_i - J_f$) et sur la conservation ($\Delta\pi = \pi_i \cdot \pi_f = 1$) ou le changement de la parité π ($\Delta\pi = -1$), respectivement entre le niveau initial (J_i, π_i) et le niveau final (J_f, π_f) des états nucléaires d'une transition donnée (Tableau II). Le facteur de forme $C(W)$ va ainsi dépendre de la nature de la transition β^- et rendre compte de la différence de forme entre des transitions de degrés d'interdiction différents.

Tableau II : Classification de la nature des transitions bêta selon les variations du moment angulaire de spin ($\Delta J = J_i - J_f$) et de la parité ($\Delta\pi = \pi_i \cdot \pi_f$) des états nucléaires initiaux et finaux – d'après [13].

Type de transition	Ordre des transitions interdites	$ \Delta J $	$\Delta\pi$
Superpermise		0	+1
Permise		0, +1	+1
Interdite unique	1	± 2	-1
	2	± 3	+1
	3	± 4	-1
	4	± 5	+1
	$(\Delta J - 1)^{\text{ième}}$	> 1	$(-1)^{ \Delta J - 1}$
Interdite non-unique	1	0, ± 1	-1
	2	± 2	+1
	3	± 3	-1
	4	± 4	+1
	$ \Delta J ^{\text{ième}}$	> 1	$(-1)^{ \Delta J }$

Le calcul du spectre a une influence importante sur le calcul du rendement de détection par la méthode RCTD. Pour les radionucléides de faibles énergies, la détermination du facteur de forme $C(W)$ est donc cruciale. Pour une transition permise, le facteur de forme est, en théorie, égal à 1, sauf pour quelques exceptions liées à la matrice nucléaire (ex. ^{14}C). Pour les transitions interdites uniques, le facteur de forme peut être approché par calcul puisque les effets dus à la structure nucléaire du noyau et les effets dus à la dynamique des électrons et des neutrinos émis peuvent être mis en

équation séparément. En revanche, dans le cas des transitions interdites non uniques les calculs sont plus complexes et le recours à des facteurs de forme expérimentaux est nécessaire [12], [14]. Les listes de facteurs de forme de spectres d'émission β^- , obtenus par mesures expérimentales et compilées dans la littérature pour certains radionucléides [15], sont relativement anciennes et doivent être complétées et consolidées. Les codes de calcul permettent actuellement de calculer des facteurs de forme pour les transitions permises et les premières interdites uniques. Pour les transitions β^- interdites non-unes (^{241}Pu par exemple), ils ne fournissent qu'une approximation du facteur de forme en les considérant comme des transitions uniques de même ΔJ [12]. Cette approximation n'est cependant pas toujours applicable (^{99}Tc par exemple) et le recours à des mesures expérimentales à l'aide d'instruments de précision métrologique tels que les calorimètres métalliques magnétiques ou les semi-conducteurs au silicium s'avère indispensable pour définir le spectre de certains radionucléides se désintégrant par transition β^- interdite non-unique [14], [16].

I.5.2.2 Perte d'énergie linéique des électrons par unité de longueur $\left(\frac{dE}{dx}\right)$

La non-linéarité de la réponse des scintillateurs en fonction de l'énergie déposée par une particule est modélisée par la formule semi-empirique de Birks (équation 1) qui s'exprime en fonction de la perte d'énergie linéique des électrons $\frac{dE}{dx}$, également appelée « pouvoir d'arrêt » [3]. Généralement exprimé en $\text{MeV}\cdot\text{cm}^{-1}$, le pouvoir d'arrêt est la perte d'énergie moyenne d'une particule par unité de longueur parcourue dans un milieu donné. Il dépend de la composition chimique du scintillateur et de l'énergie cinétique initiale de la particule β^- [5].

La perte d'énergie des particules β^- résulte essentiellement de chocs inélastiques - ou collisions - avec les électrons du milieu à l'origine des phénomènes d'ionisation ou d'excitation. Une faible partie de l'énergie peut également être transformée en photons par émission de rayonnement de freinage (Brehmsstrahlung) [17]. Cependant, dans les conditions de mesure d'activité de radionucléides émetteurs β^- de faibles énergies par scintillation liquide, les transferts d'énergie par ce mécanisme sont extrêmement faibles et la perte d'énergie par chocs inélastiques est prépondérante [4]. Ainsi, seule la perte

d'énergie par collision est généralement prise en compte pour le calcul du quenching d'ionisation par la formule de Birks.

Plusieurs expressions du pouvoir d'arrêt des électrons par collision, résultant de raffinements de la théorie initialement établie par Bethe, sont rapportées dans la littérature [5]. Dans son rapport n°37, la Commission internationale des unités et mesures radiologiques (couramment abrégée ICRU pour *International Commission on Radiation Units and Measurements*) a retenu une variante de la formule de Bethe proposée par Rohrlich et Carlson en 1953 [18] :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_c = \frac{2\pi \cdot \rho \cdot r_e^2 \cdot m_0 c^2}{u} \cdot \frac{1}{\beta^2} \cdot \frac{Z}{A} \cdot \left[\ln\left(\frac{T}{I}\right)^2 + \ln\left(1 + \frac{\tau}{2}\right) + F^-(\tau) - \delta \right]$$

avec $\frac{2\pi \cdot \rho \cdot r_e^2 \cdot m_0 c^2}{u}$

(11)

$$\tau = \frac{T}{m_0 c^2}$$

et $F^-(\tau) = (1 - \beta^2) \cdot \left[1 + \frac{\tau^2}{8} - (2\tau + 1) \cdot \ln 2 \right]$.

où :

- u est l'unité de masse atomique ($1,6605655 \cdot 10^{-24}$ g) ;
- r_e est le rayon classique de l'électron ;
- $m_0 c^2$ est l'énergie de l'électron au repos ;
- Z , A et ρ sont respectivement le numéro atomique, le nombre de masse et la masse volumique du matériau traversé ;
- β est le rapport de la vitesse de l'électron sur la vitesse de la lumière ;
- T est l'énergie cinétique de l'électron en keV ;

- I est le potentiel moyen d'excitation du matériau traversé en keV ;
- δ est le facteur de correction des effets de densité de charge.

Le facteur de correction des effets de densité de charge δ (communément appelé coefficient de Sternheimer) rend compte de la polarisation des atomes situés le long la trajectoire de la particule incidente. Cette polarisation réduit l'effet du champ électrique de la particule incidente sur les électrons les plus éloignés et constitue un effet d'écrantage. Ces effets sont d'autant plus importants que l'énergie de la particule et la densité du milieu irradié augmentent : le facteur δ devient significatif au-delà de 100 MeV [19]. Dans le cas des émetteurs bêta de faibles énergies, tel que le tritium par exemple, les effets de densité de charge sont donc négligeables.

Les scintillateurs étant constitués par un mélange de plusieurs molécules, les valeurs de A , Z et I doivent donc être moyennées pour les L atomes constituant ces milieux complexes afin de permettre le calcul du pouvoir d'arrêt des électrons correspondant (équation 11 définie précédemment). Le potentiel moyen d'excitation ($\langle I_{mol} \rangle$) et le rapport $\langle Z/A \rangle$ moyen sont calculés selon les formules décrites ci-dessous [20] :

$$\ln \langle I_{mol} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^L w_i (Z_i/A_i) \ln I_i}{\langle Z/A \rangle} \quad (12)$$

$$\text{avec } \langle Z/A \rangle = \sum_{i=1}^L w_i \frac{Z_i}{A_i}$$

où w_i fraction massique, Z_i numéro atomique, A_i nombre de masse et I_i potentiel d'ionisation se rapportant respectivement à l'atome i constituant le milieu.

La composition élémentaire du liquide scintillant ainsi que celle de la matrice de l'échantillon analysé doivent être prises en compte pour la détermination des valeurs de $\langle I_{mol} \rangle$ et de $\langle Z/A \rangle$. Seltzer et Berger proposent une compilation de valeurs de potentiel d'ionisation I pour une centaine d'éléments et de molécules organiques ou inorganiques

[20]. Pour les liquides scintillants complexes fabriqués industriellement, l'accès à la composition détaillée, indispensable pour les calculs évoqués ci-dessus, peut s'avérer plus difficile du fait du secret de fabrication. Le tableau III donne par exemple la composition élémentaire moyenne de quelques liquides scintillants commercialisés par la société PerkinElmer.

Tableau III : Composition élémentaire exprimée en pourcentage en masse (%) de liquides scintillants de la gamme Ultima Gold® (PerkinElmer) [21]

Élément	C	H	N	O	P	S	Na	densité à 20 °C (g/cm ³)	Z/A	Masse moléculaire
Ultima Gold®	78,9	9,6	0,2	9,5	1,4	0,2	0,2	0,978	0,5459	255,76
Ultima Gold XR®	73,2	10,0	0,2	15,2	0,9	0,3	0,2	1,005	0,5476	297,98
Ultima Gold AB®	76,3	9,7	0,1	13,8	0,1	-	-	0,980	0,5485	293,47
Ultima Gold LLT®	76,4	9,7	0,1	13,9	-	-	-	0,983	0,5486	292,68

En dehors de l'approche manuelle proposée par Seltzer et Berger décrite ci-dessus, le potentiel moyen d'excitation peut également être calculé à l'aide des programmes utilitaires des codes de simulation de Monte-Carlo tel que le code d'entrée des matériaux (programme MATERIAL) du code de calcul PENELOPE (Penetration and ENergy LOss of Positrons and Electrons) qui permet de calculer les sections efficaces d'interaction pour les matériaux utilisés dans les simulations [22].

Adaptée pour les électrons d'énergie supérieure à 10 keV, l'incertitude de l'équation de Rohrlich et Carlson (équation 11) augmente pour les énergies inférieures à 10 keV et atteint, pour le toluène, jusqu'à 10 % pour les électrons de 1 keV [18]. En deçà, les valeurs de pouvoir d'arrêt, calculées selon l'équation 11, convergent rapidement vers des valeurs négatives alors que l'expérimentation montre que le pouvoir d'arrêt tend vers zéro lorsque l'énergie tend vers zéro. L'équation 11 n'est ainsi plus applicable pour les

électrons d'énergie inférieure à 100 eV [3]. Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature pour définir le pouvoir d'arrêt des électrons de faibles énergies E : proportionnel à $E^{-0.5}$ en dessous de 400 eV, constant ou proportionnel à E en dessous de 100 eV. Les programmes de calcul développés pour la mise en œuvre de la méthode RCTD se basent sur cette dernière hypothèse et appliquent une extrapolation linéaire de l'équation 11 vers zéro pour des électrons d'énergie inférieure à 100 eV [3].

I.5.2.3 Détermination du paramètre kB du modèle semi-empirique de Birks

Appelé « paramètre de quenching d'ionisation » ou « paramètre de Birks », le paramètre kB décrit la non-linéarité du scintillateur. Sa valeur a une influence significative sur les mesures d'activité par la méthode RCTD, notamment pour les émetteurs de faibles énergies tel que le tritium [23]. Généralement compris entre 0,007 et 0,015 cm.Mev⁻¹, le paramètre kB est spécifique du scintillateur (natures et proportions respectives du liquide scintillant et de la matrice de l'échantillon). Il est en revanche indépendant des caractéristiques du compteur utilisé et du quenching chimique ou de couleur de la source mesurée. Pour une composition rigoureusement similaire de scintillateur, sa valeur est identique quel que soit le radionucléide mesuré. La valeur optimale de kB est déterminée expérimentalement par la méthode RCTD en diminuant artificiellement le rendement de détection du compteur à scintillation liquide [23]. En effet, si le modèle et les paramètres de calcul (kB et paramètre(s) libre(s) M ou M_X) du rendement de détection par la méthode RCTD (équations 7 ou 8) sont corrects, l'altération du rendement de détection du compteur est compensée et l'activité de la source ainsi calculée est indépendante de ce rendement. Trois techniques d'altération du rendement sont décrites dans la littérature : la défocalisation des photomultiplicateurs, l'utilisation de filtres gris, le quenching chimique de la source scintillante [3] voire l'éloignement progressif des photomultiplicateurs de la source à mesurer [24]. Quelle que soit la technique d'altération du rendement de détection employée, la valeur du paramètre kB optimisée est identique [23].

Certains photomultiplicateurs sont équipés d'une électrode de focalisation dont la tension est paramétrable afin d'optimiser la transmission des photoélectrons de la

photocathode à la première dynode. La modification de la tension de focalisation optimale appliquée à cette électrode entraîne une réduction de la probabilité de transfert de photoélectrons à la première dynode et par conséquent une diminution du rendement de détection du compteur. L'amplitude de la diminution du rendement selon cette méthode est toutefois limitée. La défocalisation peut de plus engendrer une asymétrie du rendement des trois photomultiplicateurs qui devra être prise en compte dans les calculs. Enfin, le bruit électronique variant avec le potentiel de l'électrode de focalisation, il est également nécessaire de déduire du taux de comptage de l'échantillon, le bruit de fond mesuré dans chacune des conditions de potentiels testés. La méthode de défocalisation présente toutefois l'avantage de pouvoir être automatisable [3], [23].

L'ajout dans le flacon de scintillation liquide de quantités croissantes d'agent chimique quenchant tel le nitrométhane, entraîne une réduction du rendement de détection par diminution de l'émission lumineuse. D'autres molécules comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme ou la pyridine sont également de puissants agents quenchants mais présentent une toxicité plus élevée [3]. Les éventuelles modifications physicochimiques du scintillateur susceptibles d'affecter la valeur optimale du kB et le caractère « destructif » de cette approche constituent des inconvénients notamment dans le cadre des mesures primaires.

Les filtres gris sont des filtres optiques de densité optique croissante placés autour du flacon de scintillation. Ces filtres peuvent être constitués par des tubes de verres coaxiaux de diamètre ajusté au diamètre du flacon de scintillation, par des filtres en gélatine, ou encore des films plastiques autocollants. Cette technique présente l'avantage d'être non destructive [3], [23].

I.5.3 Calcul du rendement de détection et détermination d'une activité par la méthode RCTD

La détermination des fonctions et des paramètres précédemment détaillés permet d'établir puis de résoudre l'équation (7) de la méthode RCTD - ou le système d'équations (8) si le rendement quantique des trois photomultiplicateurs est asymétrique. Le paramètre libre M (où $M = \nu \cdot \eta_0$), solution de cette équation, est réinjecté dans l'équation (5) afin de calculer le rendement de détection des coïncidences doubles (ε_D)

(Figure 8). Respectivement, les paramètres libres M_X (où $M_X = \nu_X \cdot \eta_0$) permettent de déterminer les rendements de détection des coïncidences doubles (ε_{XY}). L'activité A de l'échantillon mesuré (en Bq) est alors obtenue en corrigeant de ce rendement le taux de comptage mesuré des coïncidences doubles N_D ou N_{XY} selon l'équation ci-dessous [6] :

$$A = \frac{N_D}{\varepsilon_D} \quad (13)$$

L'activité pourrait également être obtenue, selon un calcul similaire, à partir du taux de comptage mesuré des coïncidences triples (N_T) et du rendement de détection correspondant (ε_T). L'incertitude de la mesure du taux de comptage mesuré des coïncidences doubles, plus nombreuses, étant inférieure, il est cependant préférable d'appliquer l'équation (13) pour les calculs d'activité.

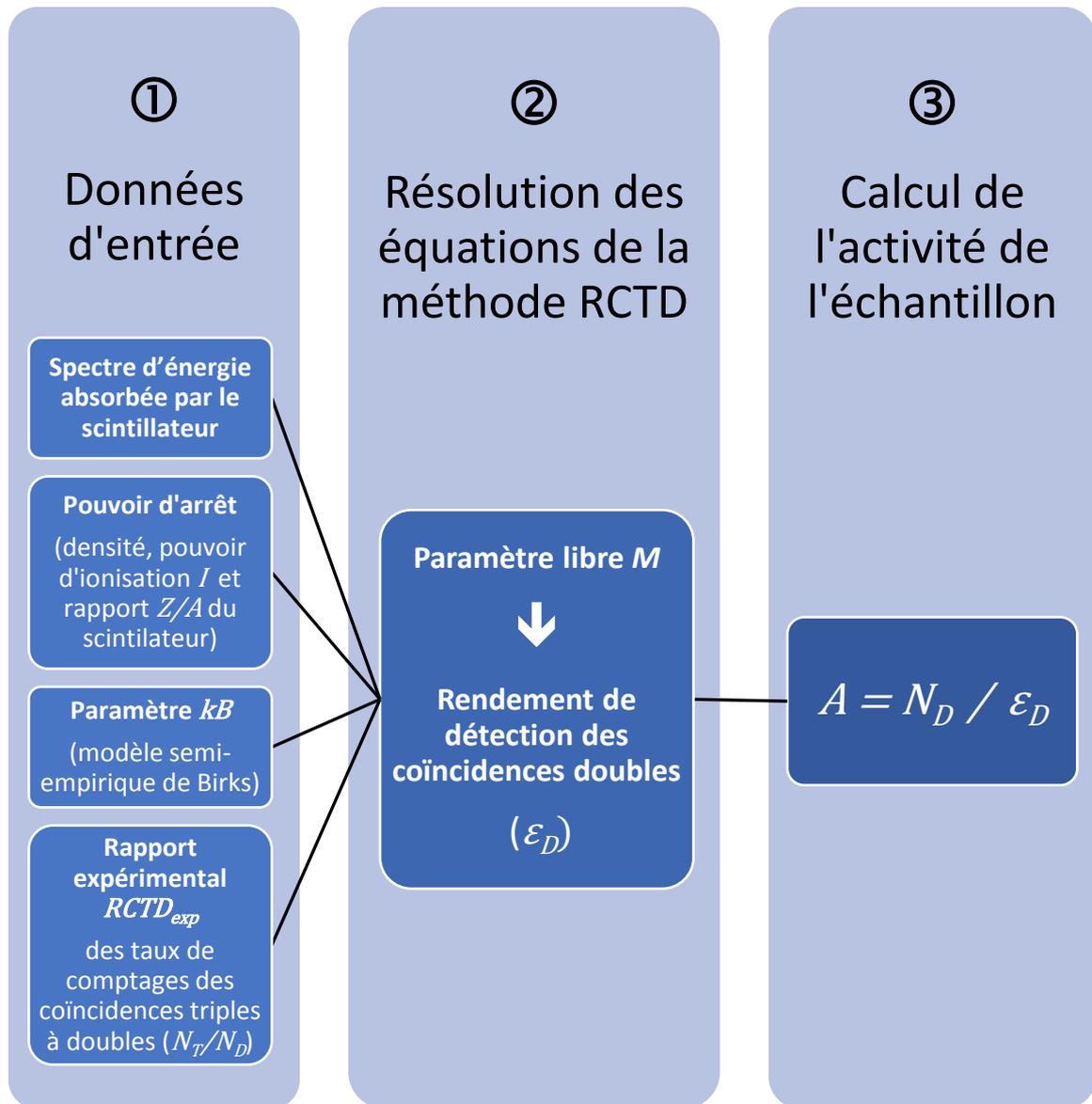


Figure 8 : Synoptique de la méthode RCTD

I.5.3.1 Programmes informatiques

Les paramètres et les calculs nécessaires pour la mise en œuvre de la méthode RCTD, et plus particulièrement le mode itératif de la résolution des équations, impose le recours à des programmes informatiques. Ces programmes, généralement écrits en langage FORTRAN (pour FORMula TRANslator), permettent de calculer les rendements de détection ε_D et ε_T et le paramètre libre en fonction de la valeur de kB [6], [25], [26]. Certains programmes disposent d'une base de données des potentiels d'ionisation moléculaire moyen $\langle I_{mol} \rangle$ et des rapports $\langle Z/A \rangle$ des liquides scintillants les plus classiques, utilisés purs ; ces données d'entrée doivent être sinon calculées séparément [11]. De même, le spectre normalisé de l'énergie émise par un radionucléide émetteur β^- d'intérêt doit être implémenté. Des sous-programmes destinés au calcul de la fonction du spectre β^- du radionucléide d'intérêt peuvent être intégrés au programme de résolution de la méthode RCTD : le programme TDCR07c proposé par P. Cassette inclut ainsi le programme SPEBETA du même auteur [11], [27].

I.5.3.2 Equations bilans

Outre la mise en équation de la méthode RCTD, les relations logiques entre les différents évènements détectés par les trois photomultiplicateurs définies dans le tableau I permettent le calcul d'équations bilans utiles pour vérifier le bon fonctionnement et la justesse des réglages du compteur :

$$A + B + C = T + D_3 + S_3 \quad (14)$$

$$AB + BC + CA = 2T + D_3 \quad (15)$$

Le calcul de ces équations bilans nécessite cependant de disposer d'un compteur capable de dénombrer et de restituer spécifiquement, en plus de la somme logique des coïncidences doubles D_3 et du nombre de coïncidences triples T , les signaux non-

coïncidents (A, B et C), la somme logique des signaux non-coïncidents (S_3), les signaux des trois coïncidences doubles (AB, BC et CA) [10].

I.5.4 Appareillage

La méthode RCTD requiert des compteurs spécifiques à triple photomultiplicateur. Initiée en 1990 par le Laboratoire National Henri Becquerel (LNHB), en collaboration avec le laboratoire polonais POLATOM (National Centre for Nuclear Research, Radioisotope Center), cette technique de mesure primaire fait appel à des dispositifs expérimentaux conçus par les laboratoires pour leurs propres besoins. Depuis 2009, la société HIDEX™ a développé et commercialisé un appareil de série, équipé d'un passeur automatique d'échantillons et destiné aux laboratoires d'analyses de routine : l'HIDEX 300 SL™.

I.5.4.1 Dispositifs expérimentaux développés par les laboratoires nationaux de métrologie

Les dispositifs expérimentaux développés par les différents laboratoires nationaux de métrologie exploitant la méthode RCTD sont composés de trois photomultiplicateurs, disposés à 120° les uns des autres, autour d'une cellule optique accueillant le flacon de scintillation liquide à mesurer (Figure 9). Les faces internes de la cellule sont recouvertes d'un matériau réfléchissant (téflon ou peinture réfléchissante à l'oxyde de titane) afin d'augmenter la détection des photons lumineux (Figure 10). La cellule et les photomultiplicateurs sont inclus dans une enceinte étanche à la lumière extérieure (Figure 9).



Figure 9 : Exemples d'appareils RCTD développés par le Laboratoire National Henri Becquerel (LNHB)



Figure 10 : Détail de la cellule optique d'un appareil RCTD contenant le flacon de scintillation liquide à mesurer (LNHB)

Le schéma de l'électronique de traitement du signal nécessaire à l'acquisition des données en coïncidence et à la mesure du temps mort de l'appareil est représentée sur la Figure 11.

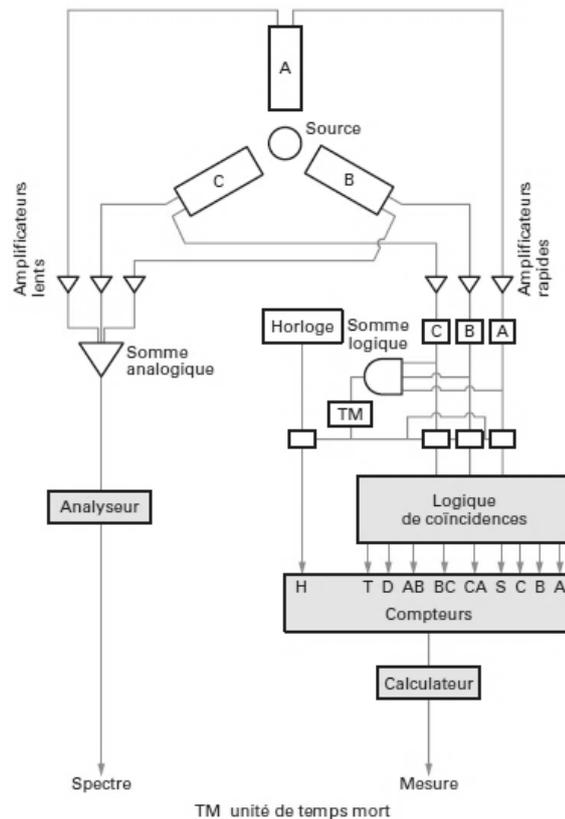


Figure 11 : Schéma de principe d'un compteur à trois photomultiplicateurs pour la mise en œuvre de la méthode du rapport des coïncidences triples à doubles [4]

L'électronique de mesure de la plupart des appareils développés par les laboratoires nationaux de métrologie dans le monde repose sur le module de gestion des coïncidences MAC3 développé par le LNH. Le signal de sortie de la première dynode est en général traité par un discriminateur à fraction constante d'amplitude pour limiter les fluctuations temporelles et amplifié par un module électronique rapide. Il est ensuite dirigé vers le module de coïncidences qui gère à la fois le discriminateur, les coïncidences simples, doubles et triples ainsi que la gestion du temps mort et la mesure du temps actif [28]. L'ensemble des opérations de réglage et d'acquisition des données nécessaires à l'application de la méthode RCTD s'effectue à l'aide d'un programme informatique spécifique codé en FORTRAN, VHDL (*Very High speed integrated circuit hardware Description Language*) ou Visual basic par exemple [29], [30]. A partir de ces chaînes de mesure « ouvertes », il est ainsi possible d'optimiser les temps de coïncidences, les tensions de focalisation et les hautes tensions des photomultiplicateurs. De même, il est aisé d'ajuster les seuils des discriminateurs d'entrée de chacune des voies d'acquisition à

une amplitude inférieure à celle du pic de photoélectron unique afin de satisfaire à l'une des hypothèses fondamentales du calcul du rendement de détection par le modèle RCTD qui impose que la probabilité de détection d'un photon unique par un photomultiplicateur soit non-nulle [3], [10]. Enfin, l'interface informatique de ces dispositifs donne accès aux différents taux de comptage nécessaires à une mise en œuvre rigoureuse de la méthode RCTD : nombre de coïncidences triples et somme logique des coïncidences doubles ainsi que le nombre de chacune des coïncidences doubles (AB, BC et CA), le nombre d'événements non-coïncidents (A, B ou C) et leur somme logique. Ces trois derniers paramètres permettent ainsi de vérifier les équations bilans (14) et (15) précédemment décrites et d'évaluer et de prendre en compte l'asymétrie des photomultiplicateurs par la détermination des rapports T/AB, T/CA et T/BC [10].

1.5.4.2 Appareils commercialisés par la société HIDEX™ : description et concepts d'emploi

La société finlandaise HIDEX a développé et industrialisé une gamme de compteurs à scintillation liquide à trois photomultiplicateurs. Ses produits sont commercialisés en France par la société ScienceTec. Ces appareils intègrent un passeur automatique d'échantillons d'une capacité de 40 flacons de 20 mL pour le modèle HIDEX 300 SL™ et de 200 pour l'HIDEX 600 SL™ plus récent. La gamme s'articule en un modèle de base HIDEX 300 ou 600 SL™, un modèle « bas bruit de fond » bénéficiant d'un blindage plus épais, d'un détecteur de garde et de photomultiplicateurs plus sensibles. Elle est complétée par un modèle « métrologie ». Les trois modèles peuvent être équipés, en option, d'une source externe d'¹⁵²Eu pour la détermination de l'indicateur de quenching, d'un module de discrimination alpha/bêta et d'un système de réfrigération des échantillons et de la chambre de mesure. Le logiciel de contrôle et d'exploitation des résultats des appareils de la gamme est le logiciel MikroWin® (version 4.43).

Le modèle décrit et utilisé dans les travaux objet du présent mémoire est un HIDEX 300 SL™ sans option. L'HIDEX 300 SL™ est relativement compact et léger du fait de l'absence de blindage destiné au stockage d'une source externe (520 mm de largeur, 630 mm de profondeur, 680 mm de hauteur pour une masse de 125 kg). Il est équipé de trois photomultiplicateurs modèle 9102KB21 (ET Enterprises™). La chambre de mesure et

les photomultiplicateurs sont placés dans une enceinte blindée constituée par une épaisseur de 70 mm de plomb doublée de cuivre autour de la chambre de mesure. L'obturateur du puit de chargement des échantillons dans la chambre de mesure est constitué des mêmes matériaux. Les échantillons sont manipulés entre le portoir et la chambre de mesure par un dispositif de préhension et de manutention pneumatique (Figure 12 et Figure 13). Cet appareil présente un rendement d'environ 70 % pour une source non-quenchée de tritium sans surfactant (liquide scintillant : toluène-PPO) Le bruit de fond, mesuré à l'aide d'un flacon non marqué de toluène, est de l'ordre de 4000 coups par seconde dans la fenêtre d'énergie de ce même radionucléide (soit 0 à 18,6 keV).



Figure 12 : Vue générale du compteur à scintillation liquide HIDEX 300 SL™, tiroir du passeur automatique d'échantillons ouvert (HIDEX).

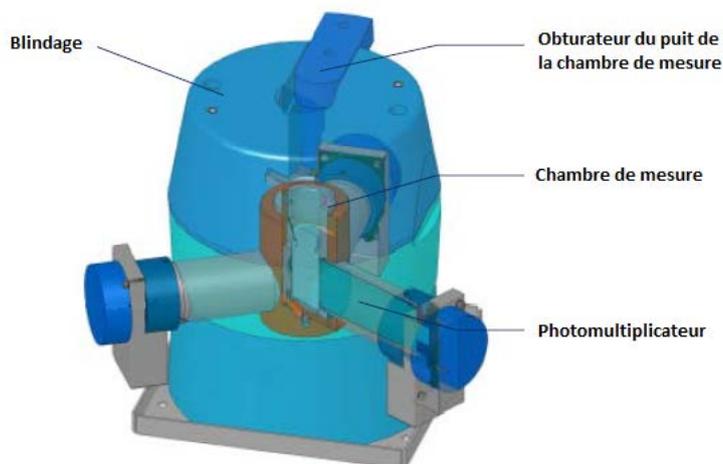


Figure 13 : Vue schématique du blindage de la chambre de mesure et des photomultiplicateurs du compteur à scintillation liquide HIDEX 300 SL™ (HIDEX)

La conception de l'HIDEX 300 SL™ est compatible avec la mise en œuvre de la méthode RCTD telle que nous l'avons détaillée dans le présent chapitre. En revanche, les photomultiplicateurs ne disposent pas d'électrode de focalisation paramétrable. De plus, le réglage du seuil des discriminateurs n'est pas accessible par l'utilisateur dans cette version de l'appareil et nécessite l'intervention des ingénieurs de maintenance de la société ScienceTec. De même, l'accès au nombre de chacune des coïncidences doubles (AB, BC et CA), au nombre d'événements non-coïncidents (A, B ou C) et à leur somme logique, permettant d'évaluer l'asymétrie éventuelle des photomultiplicateurs et de vérifier les équations bilans ne concerne que le modèle « métrologie » et n'est pas disponible sur l'HIDEX 300 SL™ [31]. Enfin, le logiciel MikroWin® ne dispose pas de fonctions de calcul permettant une exploitation des résultats de mesure selon cette méthode et le manuel de l'utilisateur ainsi que les différentes notes d'application mis à disposition par la société HIDEX ne l'envisage pas.

1.5.4.2.1 Assimilation du rendement de détection ε à une fonction linéaire du rapport expérimental $RTCD_{exp}$

Les recommandations du constructeur et la conception du logiciel de l'HIDEX 300 SL™ définissent le rendement de détection ε comme une fonction linéaire du rapport expérimental $RTCD_{exp}$ des taux de comptages des coïncidences triples (N_T) sur la somme logique des coïncidences doubles (N_D) [32] :

$$\varepsilon = a \cdot \left(\frac{N_T}{N_D} \right) = a \cdot RCTD_{exp} \quad (16)$$

La valeur de la constante a préconisée par le constructeur est $a = 1$. Cette valeur est associée à une incertitude-type relative sur la valeur du rendement de détection ε inférieure ou égale à 15 % pour des valeurs de $RTCD_{exp}$ comprises entre 0,2 et 1. Cette approximation de la méthode RCTD revient à négliger le phénomène de quenching d'ionisation et à considérer *de facto* le processus d'émission de lumière de la scintillation liquide comme linéaire. L'erreur induite par ce postulat est d'autant plus grande que l'énergie du radionucléide mesuré est faible : le quenching d'ionisation étant plus intense pour les émetteurs β^- de faibles énergies (voir chapitre 1.4.3). Le rapport $RTCD_{exp}$ ainsi assimilé au rendement de détection, l'activité A du radionucléide présent dans l'échantillon mesuré est calculée à partir du taux de comptage net (R_{net}) des coïncidences doubles (somme logique) selon l'équation suivante [32] :

$$A = \frac{R_{net}}{RCTD_{exp}} \quad (17)$$

R. Le Meignen *et al.* ont évalué les performances de cette approche pour le dosage du tritium urinaire dans le cadre de l'intercomparaison de l'« Association pour la promotion du contrôle de qualité des analyses de biologie médicale en radiotoxicologie » (PROCORAD) en 2010 (Tableau IV). Les mesures d'une prise d'essai de 10 mL d'urine, directement mélangée au même volume de liquide scintillant Ultima Gold LLT®

(PerkinElmer), ont été réalisées sur un HIDEX 300 SL™ (temps de comptage de 30 min). Les résultats obtenus montrent des biais relatifs inférieurs à 6 % et des écarts normalisés (E_n) inférieurs à 1 pour les échantillons d'activité supérieure à 5000 Bq.L⁻¹. Cependant, pour l'échantillon d'activité de 709 Bq.L⁻¹, le biais atteint 17,9 % et l'écart normalisé est supérieur à 1 (Tableau IV) [33]. Ces observations traduisent un manque de justesse de l'interprétation de la méthode RCTD proposée par la société HIDEX pour les échantillons de faibles activités et plus particulièrement pour les échantillons présentant un fort quenching tels que les échantillons d'urine. De plus, l'incertitude de mesure pour les échantillons de faibles activités se trouve majorée par le fait que la faible statistique de comptage affecte à la fois le taux de comptage net (R_{net}) et le rapport $RTCD_{exp}$ (équation 17).

Tableau IV : Résultats de mesure du tritium urinaire dans des échantillons de l'intercomparaison PROCORAD de 2010 avec un HIDEX 300 SL™ [33]

Echantillon d'urine	Valeurs cibles PROCORAD		Résultats de mesure obtenus avec un HIDEX 300 SL™			Statistiques de performance	
	Activité (Bq.L ⁻¹)	Incertitude élargie (Bq.L ⁻¹) $k = 2$	$RTCD_{exp}$	Activité (Bq.L ⁻¹)	Incertitude élargie (Bq.L ⁻¹) $k = 2$	Biais relatifs (%)	Écarts normalisés (E_n)
A	Echantillon non surchargé		0,303	Echantillon non surchargé		/	/
B	709	21	0,295	583	101	17,9	1,2
C	5670	170	0,282	5704	350	- 0,6	0,1
D	8660	260	0,275	8538	441	1,4	0,2
E	5670	170	0,338	5846	393	- 3,1	0,5

1.5.4.2.2 Utilisation du rapport expérimental $RTCD_{exp}$ comme indicateur de quenching

Le rapport $RTCD_{exp}$ peut également être utilisé en tant qu'indicateur de quenching. Le logiciel MikroWin® dispose ainsi de fonctionnalités permettant de réaliser et d'exploiter des courbes de correction de quenching [32]. L'activité élevée des sources étalons quenchés et l'optimisation de leur temps de comptage pour atteindre une incertitude-type relative de 0,25 % permet d'avoir une incertitude sur le paramètre $RTCD_{exp}$ suffisante et reproductible d'un étalon quenché à l'autre. En revanche, ce n'est plus le cas des échantillons de routine pour lesquels le temps d'acquisition est généralement fixé par la méthode de mesure. Ainsi, à l'instar de l'application directe du

rapport $RTCD_{exp}$ en tant que rendement de détection précédemment décrite, l'incertitude de ce rapport employé comme indicateur de quenching sera d'autant plus grande que l'activité de l'échantillon mesuré est faible - contrairement aux indicateurs de quenching classiques calculés à partir d'un spectre Compton obtenu avec une source externe. Cette incertitude se propage au rendement de détection calculé par l'intermédiaire de la courbe de quenching et affecte les mesures échantillons de faible activité d'une plus grande incertitude. Pour cette raison, la norme NF ISO 19361:2017 recommande l'utilisation d'une source externe pour la détermination de l'indicateur de quenching dans le cadre de la mesure d'échantillons environnementaux de faibles activités avec un compteur à scintillation liquide à trois photomultiplicateurs [34]. D'autre part, pour le tracé et le calcul de l'équation de la courbe de quenching, le logiciel MikroWin® inclut, de manière systématique et sans qu'il soit possible de s'en affranchir, deux points théoriques correspondant à des valeurs de $RTCD_{exp}$ et de rendement de détection nulles et, respectivement, égales à 1, en plus des points expérimentaux des étalons quenchés [32]. Cette extrapolation ne trouve pas de justification dans la théorie de la méthode RCTD. Elle est de plus source d'erreurs majeures dans la détermination de rendement de détection pour les radionucléides se désintégrant par capture électronique tels que le ^{54}Mn ou le ^{55}Fe (voir paragraphe I.5.1.4 et Figure 7) [3]. Dans tous les cas, de telles extrapolations sont sources de biais pour la détermination du rendement de détection des échantillons mesurés : les étalons quenchés utilisés pour tracer une courbe de quenching doivent non seulement avoir une composition identique aux échantillons analysés en routine (volume de la prise d'essai de l'échantillon, volume et nature liquide scintillant, flaconnage, fenêtre d'intérêt en énergie) [34] mais également couvrir, strictement et uniquement, la gamme de valeurs de l'indicateur de quenching susceptibles d'être rencontrées.

I.6 Contexte et objectifs de l'étude

I.6.1 Le tritium

I.6.1.1 Données physico-chimiques

Isotope radioactif de l'hydrogène, le tritium (noté ^3H ou T) se désintègre en ^3He stable par émission β^- pure avec une période radioactive de 12,312(25) ans. Emetteur β^- de faibles énergies, son spectre d'émission est caractérisé par une énergie maximale E_{max} de 18,564 keV et une énergie moyenne E_{moy} de 5,7 keV (Figure 14). Le tritium existe sous plusieurs formes chimiques : l'eau tritiée (HTO), le tritium gazeux (HT) ou le tritium lié à la matière organique (TOL) [35].

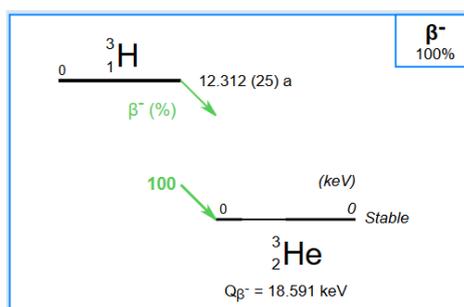


Figure 14 : Schéma de désintégration du tritium [36]

I.6.1.2 Origines naturelles, militaires et industrielles

Le tritium est naturellement produit dans les hautes couches de l'atmosphère sous l'effet des rayonnements cosmiques, notamment par l'action des neutrons sur l'azote ($^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{12}\text{C} + ^3\text{H}$). Dans les années 1950 et 1960, les essais nucléaires atmosphériques ont multiplié de près d'un facteur 6 les concentrations en tritium de l'atmosphère. Au sein des réacteurs nucléaires, le tritium est formé par les fissions ternaires de certains isotopes de l'uranium et du plutonium et par des réactions neutroniques sur des éléments légers présents en solution dans le circuit primaire tels le bore (réaction $^{10}\text{B}(n, 2\alpha)^3\text{H}$) et, dans une moindre mesure, le lithium (réaction $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$)

[35]. Le tritium est par ailleurs utilisé dans des secteurs aussi variés que la recherche en biologie, l'horlogerie ou l'aviation (molécules marquées, peintures luminescentes, composants de radar). Il appartient ainsi également au domaine du nucléaire « diffus » [37].

1.6.2 Surveillance dosimétrique des travailleurs exposés au tritium

Le tritium n'engendre pas de risque d'exposition externe du fait du parcours très limité des particules β^- émises (parcours moyen dans l'eau de 0,56 μm). Le port de dosimètre passif ou opérationnel n'est donc généralement pas pertinent, en dehors de cas très exceptionnels d'exposition des extrémités dus au rayonnement X de freinage pouvant être induit par de très fortes activités de tritium (supérieures au TBq) [38].

Bien que l'efficacité biologique relative (EBR) des particules β^- de faibles énergies soit remise en cause, le tritium, caractérisé par une période biologique courte (10 j pour l'HTO), reste considéré comme un radionucléide de faible radiotoxicité (groupe 4). Comparées aux autres radionucléides rencontrés dans l'industrie nucléaire, les doses par unité d'incorporation (DPUI) du tritium par inhalation, chez le travailleur, sont parmi les plus faibles : $1,8 \cdot 10^{-11} \text{ Sv} \cdot \text{Bq}^{-1}$ pour l'eau tritiée (HTO) et $4,1 \cdot 10^{-11} \text{ Sv} \cdot \text{Bq}^{-1}$ pour le tritium lié à la matière organique (TOL) - valeur pour un type d'absorption pulmonaire "modérée" (type M) et un diamètre aérodynamique médian en activité (DAMA) fixé à 1 μm [37], [38].

Les modèles biocinétiques de l'eau tritiée (HTO) établis par la CIPR considèrent que 97 % de l'eau tritiée est en équilibre avec l'eau corporelle et est retenu avec une période biologique de 10 jours, les 3 % restant étant incorporés dans les molécules organiques et retenu avec une période biologique de 40 jours (période biologique du carbone organique). Dans le cas d'une exposition à des composés organiques du tritium (TOL), le modèle considère par défaut que 50 % de l'activité est retenu avec la période biologique de l'eau libre (soit 10 jours) et 50 % avec la période biologique du carbone organique (soit 40 jours) [39].

Dans le cas d'une contamination interne par le tritium sous forme HTO, l'activité de l'eau tritiée dans les urines peut être considérée à l'équilibre avec celle de l'eau corporelle au moment du prélèvement. Dans les programmes de surveillance de

l'exposition au tritium sous forme HTO des travailleurs de l'industrie nucléaire, les échantillons d'urine peuvent être ainsi recueillis à partir d'une simple miction, contrairement aux autres radionucléides pour lesquels la collecte des urines de 24 heures est indispensable. [39], [40].

I.6.3 Stratégies d'analyse et interférences de l'analyse du tritium dans les urines

La détermination de l'activité du tritium urinaire par scintillation liquide s'effectue le plus souvent par mélange direct de la prise d'essai dans le liquide scintillant. Cette technique permet de mesurer l'activité du tritium « total », incluant l'activité de l'eau tritiée (HTO) et du tritium organiquement lié (TOL) [35]. Elle est adaptée à la surveillance de travailleurs exposés au tritium sous forme HTO pour lesquels, dans les cas de contamination avérée, les études rapportent des activités urinaires de l'eau tritiée (HTO) excrétée de l'ordre de 300 à 600 fois plus élevée que l'activité urinaire des composés organiques tritiés (TOL) [41]. Dans les cas d'exposition à des molécules organiques tritiés, la mesure spécifique de l'activité urinaire du tritium organiquement lié (TOL) fait appel soit à la distillation (mesure par différence entre le tritium « total » et l'eau tritiée) soit à la dessiccation de l'échantillon suivie de la mesure du tritium par combustion du résidu [41].

Le quenching constitue une interférence majeure pour la mesure de l'activité du tritium dans l'urine. L'urine contient en effet de nombreuses molécules organiques issues du métabolisme physiologique ainsi que, le cas échéant, du métabolisme de xénobiotiques. La présence notamment de molécules polycycliques parmi lesquelles des vitamines, des hormones ainsi que des xénobiotiques et/ou leurs métabolites respectifs est ainsi susceptible d'induire du quenching chimique. De surcroît, l'urobiline, produit terminal de la dégradation de l'hémoglobine, confère à l'urine sa couleur pouvant aller du jaune à l'amburé et génère ainsi un quenching de couleur intense. Ces phénomènes imposent de recourir à une courbe de quenching à l'aide d'une quantité croissante d'un agent quenchant coloré et/ou d'un agent quenchant chimique. D'autres stratégies analytiques, consistant à s'affranchir de ces phénomènes en éliminant tout ou partie des

molécules organiques en cause, sont rapportées dans la littérature : photolyse par ultraviolet, minéralisation par voie humide à l'aide de l'acide perchlorique en présence d'agents oxydants tel que le peroxyde d'hydrogène, distillation azéotropique ou encore prétraitement par adsorption sur charbon actif [41]. Cette dernière technique, simple à mettre en œuvre, présente de plus l'avantage de ne pas nécessiter d'ajout de réactif à la prise d'essai qui pourraient eux-mêmes être source de quenching ou de dégradation des propriétés du liquide scintillant.

La présence dans l'échantillon d'urine d'autres radionucléides émetteurs β^- naturels, et éventuellement artificiels, constitue une interférence spectrale à prendre en compte. Ainsi le ^{40}K , isotope radioactif (période 1,25 milliard d'années) représentant 0,011 % du potassium naturel, se désintègre principalement en calcium 40 stable par émission β^- d'énergie maximale de 1311,07 keV (intensité 89,25 %) [36]. En considérant une diurèse moyenne de 1,6 L/24 h, l'activité urinaire du ^{40}K fluctue entre 20 et 100 Bq/L. L'interférence spectrale de ce radionucléide est réduite en bornant la fenêtre de comptage à l'énergie maximale du tritium, soit 18,6 keV au plus.

1.6.4 Objectifs de l'étude

Entité de la division dosimétrie du Service de Protection Radiologique des Armées (SPRA), le Laboratoire de Contrôle Radiotoxicologique (LCR) réalise l'ensemble des analyses nécessaires au suivi de la dosimétrie interne des personnels du ministère des armées exposés aux rayonnements ionisants.

Au sein du ministère des armées, le risque tritium concerne les réacteurs des bâtiments à propulsion nucléaire (porte-avions et sous-marins) et les armes nucléaires. Le nucléaire « diffus » constitue également une problématique importante, avec, pour principales sources de tritium, les peintures luminescentes (dispositifs de visée des armes individuelles, tableaux de bord d'engins blindés, d'aéronefs ou de postes de tir, signalisations de sécurité à bord des bâtiments) ainsi que certains composants de radar (tube « transmetteur-récepteur » notamment). L'activité en tritium de chacun de ces dispositifs dépasse le plus souvent le seuil d'exemption réglementaire pour ce radionucléide (1 GBq). Ces dernières années, un effort important de modification des

armements concernés (retrait des éléments tritiés de l'armement individuel, remplacement des tableaux de bord et de la signalisation de sécurité tritiées), de même que et la réforme des matériels les plus anciens, ont permis d'éliminer la majorité des sources de tritium des équipements en service. En l'absence de filière d'entreposage adaptée, ces déchets solides tritiés issus du nucléaire « diffus » sont regroupés et stockés dans les différentes unités en charge de la gestion des matériels militaires. Le volume de ces déchets s'élève ainsi pour le ministère à un volume de 119 m³ pour une activité totale de 100 TBq.

Jusqu'à ce jour, aucune des évaluations du risque d'exposition (« études de poste »), conduites par les personnes compétentes en radioprotection (PCR) des différentes unités et établissements du ministère concernés par un risque tritium, ne conclut à la nécessité d'une surveillance de routine des personnels telle que définie par les recommandations de bonne pratique pour la surveillance médico-professionnelle de l'exposition interne aux radionucléides en installations nucléaires de base (analyse mensuelle du tritium urinaire) [40]. Toutefois, compte-tenu de la spécificité liée à la vie en milieu confiné sur une période longue, une surveillance de contrôle (incluant l'analyse du tritium et une analyse de spectrométrie gamma urinaire) est réalisée pour un cinquième de l'équipage des sous-marins nucléaires lanceurs d'engins (SNLE) et sous-marins nucléaires d'attaque (SNA), par échantillonnage, à chaque retour de patrouille. De même, une surveillance de contrôle est réalisée annuellement pour les techniciens de laboratoire du LCR et les contrôleurs en radioprotection du SPRA ainsi que pour certains militaires d'unités spécialisées (gendarmes de la cellule nationale nucléaire, radiologique, biologique et chimique - C2NRBC - par exemple). Pour ce qui concerne le domaine du nucléaire « diffus », une surveillance de chantier est mise en place lors des opérations de retrait d'éléments tritiés de matériel ou de manutention de déchets tritiés : elle comprend une analyse du tritium urinaire avant le début et à la fin de ces opérations. Enfin, dans le cadre d'une surveillance spéciale, des analyses sont également susceptibles d'être réalisées en cas de risque ou de suspicion de contamination incidentelle (bris de tube « transmetteur-récepteur » lors de la maintenance de radar par exemple).

A l'instar des laboratoires de radiotoxicologie des autres exploitants nucléaires (Électricité de France, ORANO et Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies

alternatives) et de celui de l'IRSN, l'analyse du tritium dans les urines fait partie de la portée d'accréditation du LCR par le Comité français d'accréditation (COFRAC) selon la norme NF EN ISO 15189:2012 (« Exigences concernant la qualité et la compétence des laboratoires d'analyses de biologie médicale ») [42]. Entre 350 et 400 analyses du tritium urinaire sont pratiquées annuellement par le laboratoire. La méthode mise en œuvre mesure le tritium à l'aide d'un compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur, après prétraitement de l'échantillon sur charbon actif. Le rendement de détection ϵ est déterminé pour chacun des échantillons, en fonction de l'indicateur de quenching (tSIE) mesuré, par une courbe de quenching (constituée à l'aide d'un agent chimique quenchant).

Depuis plus de quinze ans, les analyses du tritium urinaire dans le cadre de la surveillance de contrôle des équipages de SNLE et de SNA, ainsi que des techniciens de laboratoire du LCR et des contrôleurs en radioprotection du SPRA, se sont systématiquement révélées négatives (résultat inférieur à la limite de détection). De même, pour les analyses réalisées dans le cadre des surveillances spéciales mises en place dans des situations incidentelles. Seule une dizaine d'analyses présentant un résultat significatif, avec des activités comprises entre 120 et 3100 Bq.L⁻¹, ont été relevées dans le cadre des surveillances de chantier dans le domaine du nucléaire « diffus ». Les doses efficaces engagées correspondant à ces contaminations étaient comprises respectivement entre 0,1 et 2,6 μ Sv, soit inférieures au niveau d'enregistrement de 1 mSv (calculs effectués à l'aide du logiciel MONDAL Ver.3.01).

Dans la cadre d'une étude prospective, en vue du renouvellement du parc analytique de compteurs à scintillation liquide du secteur « radiotoxicologie » du LCR, l'objectif des travaux rapportés ci-après est de déterminer les performances analytiques du compteur à triple photomultiplicateur HIDEX 300 SL™ pour la détermination de l'activité du tritium urinaire. Dans le cadre de cette évaluation, la méthode RCTD, telle que nous l'avons précédemment décrite, sera mise en œuvre afin d'en démontrer l'applicabilité pour l'analyse d'échantillons d'urine en routine.

Une étude préliminaire évaluera l'effet sur l'intensité du quenching du prétraitement de l'échantillon d'urine sur charbon actif ainsi que les niveaux de quenching attendus pour les échantillons d'urine analysés. Les paramètres caractéristiques du mélange scintillant utilisé, nécessaires à la mise en œuvre de la méthode RCTD, seront ensuite déterminés : densité, rapport $\langle Z/A \rangle$ moyen, potentiel moyen d'excitation $\langle I_{mol} \rangle$ et paramètre kB du modèle semi-empirique de Birks. L'optimisation de ce paramètre sera envisagée selon deux approches : l'emploi de filtres gris et l'ajout d'un agent quenchant. Enfin les performances analytiques (exactitude, incertitudes et limites de détection) de la méthode RCTD seront évaluées à travers l'analyse d'échantillons d'intercomparaisons et comparées aux performances de la mesure par compteur à double photomultiplicateur.

II. Matériels et méthodes

II.1 Réactifs

Le liquide scintillant utilisé est l'Ultima Gold XR® (PerkinElmer, Villebon-sur-Yvette, France).

Afin d'assurer la reproductibilité de la méthode d'analyse, plus particulièrement pour ce qui concerne la limite de détection (LD), l'eau de référence employée pour la réalisation des blancs réactifs du protocole général d'analyse des échantillons d'urine est une eau de source embouteillée : « SAINT LAMBERT - vallée de Chevreuse ». L'expérience acquise au laboratoire a en effet montré une grande variabilité de l'activité volumique en tritium de l'eau désionisée produite au laboratoire, et par conséquent des blancs réactifs.

Pour les étapes d'optimisation du paramètre kB de la méthode RCTD, l'utilisation d'une eau de référence embouteillée n'est pas nécessaire : d'une part, comme cela sera développé plus loin, la même eau est utilisée pour constituer les sources scintillantes surchargées en tritium et le blanc réactif correspondant et, d'autre part, l'élimination de l'interférence spectrométrique du ^{40}K est ici privilégiée. L'eau utilisée est ainsi une eau désionisée pour usage analytique de qualité 2 (résistivité comprise entre 1 et 10 M Ω .cm). Elle est produite par un système OPurite Select Analyst® (France Eau, Lormont, France).

II.2 Matériels et consommables

Les tubes à centrifuger, à fond conique, en polypropylène (50 mL) sont obtenus auprès de VWR (Fontenay sous-bois, France).

Le charbon actif végétal, en poudre (granulométrie moyenne 80 μm) est de marque Technical® (VWR, Fontenay sous-bois, France).

Le papier filtre en cellulose employé est le papier filtre Fisherbrand™, en cellulose, de grade 115 (Fisher, Illkirch, France).

Le flaconnage employé pour le conditionnement du scintillateur sont des flacons pour scintillation liquide à usage unique en polyéthylène d'une contenance de 20 mL (PerkinElmer, Villebon-sur-Yvette, France). Le polyéthylène présente un bruit de fond inférieur à celui du verre, susceptible de contenir des radionucléides naturels émetteurs β^- interférant avec la mesure du tritium tels que le ^{40}K et certains descendants du thorium ou de l'uranium.

Le nitrométhane est de qualité « reagentplus® », soit d'une pureté supérieure à 99 % (Sigma-Aldrich®, VWR, Fontenay sous-bois, France).

II.3 Source d'étalonnage non-scellée

Les échantillons marqués, nécessaires aux travaux décrits dans le présent mémoire, sont constitués à partir d'une source non scellée de tritium (eau tritiée) raccordée aux étalons internationaux (numéro d'identification 77275/1 - CERCA LEA, Pierrelatte, France). L'activité massique de cette source est de $40,2 \text{ kBq.g}^{-1}$ (à la date de référence du certificat, soit le 25 octobre 2016) ; l'incertitude-type relative de cette activité est de 1,5 %.

II.4 Compteurs à scintillation

II.4.1 Compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur

Le compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur mis en œuvre est un appareil TriCarb® 3110-TR (PerkinElmer, Villebon-sur-Yvette, France). Doté d'un passeur d'échantillons, cet appareil est équipé de deux photomultiplicateurs modèle R331-08 (Hamamatsu™). La chambre de mesure est constituée d'une enceinte blindée de par une épaisseur de 2,5 cm de plomb doublée de cuivre autour de la chambre de mesure. Il dispose d'une source externe de ^{133}Ba pour la mesure de l'indicateur de quenching ($tSIE$ par exemple). Cet appareil présente un rendement minimum pour une source non-quenchée de tritium (liquide scintillant : toluène) supérieur à 60 %. Le bruit de

fond, mesuré à l'aide d'un flacon non marqué de toluène, est de l'ordre de 800 s^{-1} dans la fenêtre d'énergie de ce même radionucléide (soit 0 à 18,6 keV). Le logiciel de gestion des protocoles de mesure et d'exploitation des spectres est QuantaSmart® (PerkinElmer, Villebon-sur-Yvette, France).

Les mesures sont réalisées par défaut avec un temps de coïncidences de 18 ns et un *delay before burst* (DBB) de 75 ns. Finance *et al.* ont en effet montré que le DBB n'influe pas de manière significative sur le rendement de détection du tritium avec les liquides scintillants de la gamme Ultima Gold [9].

II.4.2 Compteur à scintillation liquide à trois photomultiplicateurs

Le compteur à scintillation liquide à trois photomultiplicateurs utilisé dans les travaux objets du présent mémoire est un HIDEX 300 SL™. Il est décrit au paragraphe I.5.4.2.

Les mesures sont réalisées par défaut avec un temps de coïncidences de 35 ns et un *delay before burst* (DBB) de 50 ns [31].

II.5 Protocole général d'analyse des échantillons d'urine

Le protocole décrit dans ce paragraphe est celui mis en œuvre au sein du LCR.

II.5.1 Prétraitement des échantillons d'urine sur charbon actif

Un aliquote de 25 mL de l'échantillon d'urine est mélangé à 3 g de charbon actif en poudre dans un tube en polypropylène à fond conique à usage unique. Après homogénéisation par vortex, le mélange est agité durant 20 min sur agitateur à rouleaux puis centrifugé à 2560 g pendant 15 min. L'intégralité du surnageant est filtrée sur papier filtre en cellulose. Une prise d'essai de 8 mL de ce filtrat urinaire est mélangée au liquide scintillant pour analyse par scintillation liquide.

Le taux de comptage d'un blanc réactif ($N_{(blanc)}$) est soustrait aux mesures des échantillons d'intérêt afin de prendre en compte le bruit de fond de l'environnement, de l'appareil et des réactifs (liquide scintillant notamment). Ce blanc réactif est préparé selon le même mode opératoire que les échantillons, à partir d'un aliquote de 25 mL de l'eau de référence.

II.5.2 Constitution des sources scintillantes mesurées

Le liquide scintillant choisi est l'Ultima Gold XR®. Sa miscibilité avec les solutions aqueuses contenant des minéraux et des molécules organiques, telles que l'urine, permet d'obtenir un mélange homogène et stable avec la prise d'essai [43].

Afin d'obtenir un rapport « signal sur bruit » maximal et une limite de détection (LD) minimale, les volumes respectifs de prise d'essai et de liquide scintillant ont été préalablement optimisés par l'étude du rapport $\varepsilon^2/N_{(blanc)}$ du carré du rendement de détection (ε) sur le taux de comptage du blanc réactif ($N_{(blanc)}$). A partir d'un même pool d'urines surchargé avec une activité connue du radionucléide d'intérêt, différentes proportions de prise d'essai et de liquide scintillant sont testées. Pour chacune de ces proportions, le rapport $\varepsilon^2/N_{(blanc)}$ est calculé : la valeur maximale de ce rapport correspond aux proportions optimales [44]. Une étude antérieure, conduite sur un appareil Tri-Carb® 3110-TR par le laboratoire selon le protocole précédemment décrit, a conclu aux proportions optimales de 8 mL de filtrat urinaire pour 12 mL d'Ultima Gold XR® (soit 40/60, V/V) [45]. Les sources scintillantes ainsi constituées sont conditionnées dans des flacons en polyéthylène de 20 mL, agités manuellement, puis maintenus à l'abri de la lumière pendant deux heures avant comptage.

II.5.3 Conditions de mesure des sources scintillantes

Afin de minimiser l'interaction spectrale du ^{40}K , l'acquisition des spectres β^- pour l'analyse du tritium est réalisée sur une région d'intérêt comprise entre 0 et 18,6 keV (soit entre les canaux 0 et 310 pour l'HIDEX 300 SL™).

Le temps de comptage t du protocole général d'analyse des échantillons d'urine et du blanc réactif correspondant est de 6000 s quel que soit l'appareil. Le temps mort est pris en compte par les logiciels de chacun des appareils. Les deux appareils sont placés dans un local dans lequel la température est thermorégulée entre 20 et 25 °C.

Pour les mesures sur le compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur Tri-Carb® 3110-TR, l'indicateur de quenching appliqué est le $tSIE$. Le temps d'exposition au rayonnement γ de la source d'étalonnage externe (^{133}Ba) et d'acquisition du spectre Compton pour la détermination du $tSIE$ de chaque échantillon analysé est optimisé pour obtenir une incertitude-type relative (\sqrt{N}/N) de 0,25 % sur le taux de comptage des électrons Compton (fonction « 2 Sigma% Terminator » paramétrée sur 0,5 %). Les calculs de l'équation de la courbe de quenching et des rendements de détection sont réalisés à l'aide du programme QUENCH décrit plus loin [46].

Les deux appareils font l'objet d'un suivi métrologique hebdomadaire des rendements de détection et du bruit de fond dans les régions d'intérêt du tritium (0 à 18,6 keV) et du ^{14}C (0 à 156,48 keV) à l'aide de sources de constance non quenchées (liquide scintillant : toluène).

II.6 Etude préliminaire : niveaux de quenching des échantillons analysés

II.6.1 Rendement de préparation de l'échantillon

Hou a montré que les pertes d'analyte dues au prétraitement des échantillons d'urine sur charbon actif étaient inférieures à 0,1 % pour l'analyse du tritium [41]. Les études conduites par le laboratoire dans le cadre de la validation de la méthode d'analyse décrite au paragraphe II.5 ont confirmé ce résultat. L'exactitude de la technique est par ailleurs éprouvée annuellement au travers des exercices d'intercomparisons organisés par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) et l'association PROCORAD,

dont le laboratoire a été le lauréat pour l'intercomparaison tritium en 2015. Le rendement de préparation de l'échantillon (ε_p) par prétraitement des échantillons d'urine sur charbon actif est ainsi établi à 1 ($\varepsilon_p = 1$).

II.6.2 Efficacité du prétraitement de l'échantillon d'urine sur charbon actif

L'objectif de la première partie de l'étude préliminaire est d'évaluer plus spécifiquement les effets du prétraitement sur charbon actif sur le niveau de quenching des échantillons d'urine par la mesure de l'indicateur de quenching $tSIE$ et du rapport $RCTD_{exp}$. Les résultats de ces mesures permettront de plus d'établir une formule de conversion empirique entre ces deux paramètres.

Les dix échantillons d'urine utilisés pour cette étude proviennent de 10 personnels d'un même équipage de sous-marin nucléaire. L'ensemble des analyses de radiotoxicologie prescrites dans le cadre de la surveillance de l'exposition interne aux rayonnements ionisants de ces personnels, dont l'analyse du tritium, se sont révélées négatives. Deux prises d'essai de chaque échantillon ont été analysées selon le protocole décrit au paragraphe II.5, appliqué dans son intégralité pour la première, et sans traitement sur charbon actif pour la seconde. Le $tSIE$ est mesuré dans chacune de ces conditions sur le TriCarb 3110 TR[®] avec un temps de comptage optimisé pour obtenir une incertitude-type relative (\sqrt{N}/N) sur le taux de comptage des électrons Compton de 0,25 %. Afin de pouvoir déterminer le rapport $RCTD_{exp}$ avec une incertitude et une justesse satisfaisantes, les deux prises d'essai sont ensuite surchargées en tritium par ajout d'un volume de 40 μ L de la source non scellée décrite au paragraphe II.3 (soit 1,4 kBq environ à la date de l'expérience). Le temps de comptage des sources sur HIDEX 300 SL[™] est également optimisé pour atteindre une incertitude-type relative ($\sqrt{N_D}/N_D$) de 0,25 % sur le taux de comptage des coïncidences doubles $N_{D(brut)}$ (fonction « maxcount » du logiciel MikroWin[®] paramétrée sur 160 000 coups). Les taux de comptage des coïncidences triples $N_{T(blanc)}$ et doubles $N_{D(blanc)}$ du blanc réactif, ramenés au temps de comptage de l'échantillon actif mesuré, sont soustraits aux taux de comptage des

coïncidences triples $N_{T(brut)}$ et des coïncidences doubles $N_{D(brut)}$ pour calculer la valeur du rapport expérimental $RCTD_{exp}$ correspondant :

$$RCTD_{exp} = \frac{N_{T(brut)} - N_{T(blanc)}}{N_{D(brut)} - N_{D(blanc)}} \quad (18)$$

où :

- $RCTD_{exp}$: rapport expérimental $RCTD_{exp}$ des taux de comptage nets des coïncidences triples à doubles,
- $N_{T(brut)}$: taux de comptage brut des coïncidences triples de la prise d'essai (s^{-1}),
- $N_{T(blanc)}$: taux de comptage des coïncidences triples du blanc réactif (s^{-1}),
- $N_{D(brut)}$: taux de comptage brut des coïncidences doubles de la prise d'essai (s^{-1}),
- $N_{D(blanc)}$: taux de comptage des coïncidences doubles du blanc réactif (s^{-1}).

Les valeurs respectives de l'indicateur de quenching $tSIE$ et du rapport $RCTD_{exp}$ obtenus pour les deux groupes de prises d'essai analysées (avec ou sans prétraitement de l'échantillon sur charbon actif) sont comparées par un test des rangs signés de Wilcoxon pour échantillons appariés, (risque α de première espèce fixé à 0,05). Ce test est réalisé à l'aide du logiciel en ligne « BiostaTGV » (Institut national de la santé et de la recherche médicale et faculté de médecine « Sorbonne Université ») [47]. Le modèle de la régression linéaire du rapport $RCTD_{exp}$ en fonction du $tSIE$ est estimé par la méthode des moindres carrés ordinaires à l'aide du logiciel Microsoft Excel® 2016 en incluant l'ensemble des résultats de mesures (échantillons prétraités ou non).

II.6.3 Niveau de quenching des échantillons analysés en routine

En complément, une étude rétrospective est conduite afin de déterminer les niveaux de quenching mesurés après prétraitement sur charbon actif pour les échantillons analysés en routine par le laboratoire. Les valeurs de l'indicateur quenching $tSIE$ mesuré après traitement sur charbon actif, lors de l'analyse du tritium urinaire sont ainsi collectées sur un panel d'échantillons de personnels surveillés issus de séries

sélectionnées au hasard parmi les analyses réalisées entre les années 2015 et 2018 (incluses).

II.7 Détermination de l'activité par compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur

II.7.1 Calcul de l'activité volumique du tritium

L'activité volumique A_{vol} du tritium présent dans la prise d'essai, mesurée à l'aide du compteur à double photomultiplicateur, est calculée d'après l'équation 19 ci-dessous [34] :

$$A_{vol} = \frac{N_{(brut)} - N_{(blanc)}}{\varepsilon_p \times \varepsilon \times V \times t} \times k_{décroissance} = \frac{N_{(net)}}{\varepsilon_p \times \varepsilon \times V \times t} \times k_{décroissance} \quad (19)$$

où :

- $N_{(brut)}$: *taux de comptage brut de la prise d'essai (s^{-1}),*
- $N_{(blanc)}$: *taux de comptage du blanc réactif (s^{-1}),*
- $N_{(net)}$: *taux de comptage net de la prise d'essai (s^{-1})*
- ε_p : *rendement de préparation de l'échantillon,*
- ε : *rendement de détection de la source scintillante constituée à partir de la prise d'essai, calculé par l'intermédiaire de la courbe de quenching en fonction du tSIE,*
- V : *volume de la prise d'essai (L),*
- t : *temps de comptage (s) : le temps de comptage de la source scintillante constituée à partir de la prise d'essai et du blanc réactif sont identiques dans notre protocole (6000 s),*
- $k_{décroissance}$: *correction de la décroissance du tritium durant le temps Δt écoulé entre la date et l'heure de fin de prélèvement et la mesure (équation 20).*

Avec :

$$k_{\text{décroissance}} = e^{\ln 2 \times \frac{\Delta t}{T_{1/2}}} \quad (20)$$

où :

$k_{\text{décroissance}}$: *facteur de correction de la décroissance,*

Δt : *temps écoulé entre la date et l'heure de fin de prélèvement et la mesure (s),*

$T_{1/2}$: *période radioactive du radionucléide mesuré (s⁻¹).*

II.7.2 Courbe de quenching pour les mesures par compteur à double photomultiplicateur

II.7.2.1 Préparation des sources étalons quenchées

Les sources étalons quenchées sont constituées par un mélange de 8 mL d'eau de référence et de 12 mL le liquide scintillant, surchargé en tritium. Cette surcharge est réalisée par ajout, à l'aide d'une pipette à déplacement d'air, d'un volume de 40 µL de la source non scellée décrite au paragraphe II.3. (soit 1,4 kBq environ à la date de la réalisation de la courbe). Vingt sources surchargées, ainsi qu'un blanc réactif non surchargé, sont préparées.

Les sources ainsi préparées sont soumises à un comptage préliminaire avec un temps de comptage optimisé pour obtenir une incertitude-type relative (\sqrt{N}/N) de 0,25 % sur le taux de comptage. Afin d'identifier les éventuelles valeurs aberrantes et de rejeter les sources étalons correspondantes, un test de Grubbs (valeur critique fixée pour un risque $\alpha = 5\%$) est appliqué aux valeurs des taux de comptage mesurés. A l'issue de ce test, les 10 sources non rejetées par le test et présentant les indices de Grubbs les plus faibles sont retenues comme sources étalons pour la constitution de la courbe de quenching.

Un volume de nitrométhane de 10 à 90 μL (par pas de 10 μL) est respectivement ajouté dans 9 des 10 sources étalons afin d'obtenir des sources de niveau de quenching croissants.

II.7.2.2 Mesure des sources étalons quenchées et calcul du rendement

A l'identique du protocole général d'analyse des échantillons, le temps d'acquisition du spectre Compton pour le calcul du $tSIE$ est optimisé pour obtenir une incertitude-type relative (\sqrt{N}/N) de 0,25 % sur le taux de comptage des électrons Compton. Le taux de comptage $N_{(brut)}$ des particules β^- émises par le tritium de la source est ensuite mesuré pendant un temps t répondant à la même statistique de comptage. Le taux du comptage du blanc réactif $N_{(blanc)}$ est quant à lui mesuré durant 6000 s. Chaque source étalon quenchée est ainsi mesurée dix fois. Le rendement de détection ε est déterminé pour chacune des mesures selon l'équation (21) ci-dessous [34] :

$$\varepsilon = \frac{N_{(brut)} - N_{(blanc)}}{A_{\text{étalon}}} \quad (21)$$

où :

- ε : *rendement de détection expérimental,*
- $N_{(brut)}$: *taux de comptage brut de la prise d'essai (s^{-1}),*
- $N_{(blanc)}$: *taux de comptage du blanc réactif (s^{-1}),*
- $A_{\text{étalon}}$: *activité théorique de la source étalon quenchée.*

Pour chacune des sources étalons quenchées, la moyenne et l'écart-type respectifs des 10 valeurs expérimentales de l'indicateur de quenching $tSIE$ et des rendements de détection ε sont calculés. Ces données permettront de déterminer l'équation de la courbe de quenching à l'aide du programme QUENCH.

II.7.2.3 Détermination de l'équation de la courbe de quenching

Le modèle mathématique et les modalités de calcul de la courbe de quenching par le logiciel QuantaSmart® ne sont ni accessibles ni paramétrables par l'utilisateur. Ce calcul est de plus effectué à partir d'une unique mesure des étalons quenchés. Dans ces conditions, l'incertitude sur le rendement de détection ε de même que l'incertitude associée à l'indicateur de quenching ($tSIE$) ne peuvent être prises en compte pour le calcul des paramètres du modèle et, par conséquent, ne pourront pas être déterminées lors de son application.

A partir des répétitions de mesures expérimentales d'étalons quenchés, le programme QUENCH, développé par P. Cassette et librement téléchargeable sur le site internet du LNH (http://www.nucleide.org/ICRM_LSCWG/quench.zip), permet le choix du modèle, l'accès aux paramètres de la fonction de la courbe de quenching ainsi que le calcul du rendement de détection ε assorti de son incertitude, prenant en compte l'incertitude de l'indicateur de quenching [46]. Les modalités de calcul appliquées par ce programme seront détaillées dans le paragraphe II.7.3.4. L'exactitude de l'équation de la courbe de quenching obtenue est contrôlée par la mesure d'échantillons d'activité connue (échantillons d'intercomparaison par exemple).

II.7.3 Incertitudes des mesures par compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur

L'évaluation de l'incertitude d'une mesure (« incertitude-type composée ») repose sur l'identification des paramètres dont l'incertitude (« incertitude-type ») contribue à l'incertitude du résultat final. Elle s'appuie sur la description du processus de mesure et inclut *a minima* les incertitudes-type des grandeurs d'entrée de la fonction mathématique de calcul du résultat. Dans le cas du protocole de mesure par scintillation liquide ici étudié, les paramètres contribuant à l'incertitude sur le résultat sont : le rendement de préparation de l'échantillon, la prise d'essai, les taux de comptage de la prise d'essai et du blanc réactif, le rendement de détection, l'indicateur de quenching, la source d'étalonnage, l'évaluation du temps mort et la correction due à la décroissance du tritium [4], [48].

Conformément aux recommandations du « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure » (GUM) [48] du *Joint Committee for Guides in Metrology* (JCGM), l'incertitude-type composée est déterminée par la loi de propagation des variances. Cette loi exprime la variance composée du résultat de mesure Y (mesurande). Elle prend en compte, au travers du modèle mathématique issu du processus de mesure, la contribution des variances de chaque grandeur d'entrée ainsi que leurs covariances, si ces dernières sont corrélées. La formule générale (22) de la loi de propagation des incertitudes est décrite ci-dessous [48] :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (22)$$

avec :

$u_c(y)$: incertitude-type composée de la variable y ,

$\left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]$: dérivée partielle de la fonction f par rapport à la variable x_i ,

$u(x_i)$: incertitude-type de la variable x_i ,

$u(x_i, x_j)$: covariance entre les variables x_i et x_j .

Dans les processus d'étalonnage des grandeurs d'entrée peuvent être corrélées lorsqu'elles résultent de la mesure d'un même étalon ou qu'elles sont issues de mesures répétées et simultanées. Ce type de corrélation, appelé « covariance entre les niveaux », peut également concerner la grandeur de sortie y : la covariance $u(y_i, y_j)$ entre les variables y_i et y_j doit alors être également considérée. Par ailleurs, pour un niveau donné, des sources d'incertitude corrélées (nommées « causes communes ») peuvent éventuellement être observées et la covariance $u(x_i, y_j)$ entre les variables x_i et y_j doit être prise en compte. La formule fondamentale de la loi de propagation des variances proposée par le GUM (équation 22) est alors enrichie de plusieurs termes de covariances exprimés sous forme matricielle : la « matrice de variance-covariance » [49].

Dans le cas de la modélisation mathématique de la courbe de quenching, la fonction est ajustée à partir de mesures expérimentales du rendement de détection ε et de l'indicateur de quenching. Il convient ainsi de prendre en compte, dans la matrice de variance-covariance, la corrélation due à l'utilisation d'une même source de référence pour la réalisation des étalons quenchés ainsi que les covariances entre chacun des coefficients de la fonction ajustée. De même, la covariance entre les niveaux sera prise en compte non seulement pour les valeurs de tSIE (entre-elles) mais également pour les valeurs de rendements de détection ε (entre-elles) utilisées pour la modélisation de la courbe et issues de mesures répétées.

Dans le cas de la détermination de l'incertitude sur le rapport $RCTD_{exp}$, l'existence d'une corrélation entre le taux de comptage des coïncidences doubles N_D et le taux de comptage des coïncidences triples N_T (tous deux mesurés par le même instrument, pour un même échantillon et liés par une relation mathématique) implique également de prendre en compte la covariance entre ces deux grandeurs d'entrée.

II.7.3.1 Incertitude sur le rendement de préparation de l'échantillon

Dans le cadre des mesures primaires par scintillation liquide, les laboratoires nationaux de métrologie appliquent une incertitude-type relative comprise entre 0,001 et 0,05 % pour la perte du radionucléide d'intérêt par absorption sur les parois des différents contenants utilisés lors de la préparation de la prise d'essai de l'échantillon [50], [51]. Le rendement de préparation de l'échantillon (ε_p) (équation 19) inclut ces phénomènes. Dans notre protocole, le prétraitement des échantillons d'urine sur charbon actif induit des manipulations et des transvasements plus nombreux que pour les mesures primaires. Les données de la littérature évaluent à moins de 0,1 % les pertes de tritium dues au prétraitement des échantillons d'urine sur charbon actif [41]. Compte-tenu de ces informations, nous retenons une incertitude-type relative ($u(\varepsilon_p)/\varepsilon_p$) majorante de 0,1 % pour la préparation de l'échantillon.

II.7.3.2 Incertitude sur la prise d'essai

La prise d'essai de filtrat urinaire (8 mL) est réalisée à l'aide d'une pipette à piston à déplacement d'air et à volume variable, de volume nominal de 10 mL. L'incertitude-type relative $u(V)/V$ du volume de la prise d'essai est établie à 0,3 %. Cette valeur correspond à l'erreur maximale aléatoire tolérée appliquée dans le cadre du programme de surveillance des performances métrologiques de la pipette utilisée [52].

II.7.3.3 Incertitude sur le taux de comptage net de la prise d'essai

Les incertitudes-type sur le taux de comptage brut de la prise d'essai $u(N_{(brut)})$ et le taux de comptage du blanc réactif $u(N_{(blanc)})$ sont des incertitudes déterminées à partir d'une mesure unique, dont l'estimation repose sur l'hypothèse du comportement de type poissonnien des comptages nucléaires bruts [53]. Elles s'écrivent donc respectivement $u(N_{(brut)}) = \sqrt{N_{(brut)}}$ et $u(N_{(blanc)}) = \sqrt{N_{(blanc)}}$. Leur différence (taux de comptage net $N_{(net)}$), calculée pour la détermination de l'activité volumique A_{vol} du tritium présent dans la prise d'essai (équation 19), ne présente plus de caractère poissonnien [53]. Compte-tenu des temps de comptage t identiques pour la prise d'essai et le blanc réactif dans notre protocole, $u(N_{(net)})$ s'écrit en appliquant les règles de composition des incertitudes [48] :

$$u(N_{(net)}) = \sqrt{N_{(brut)} + N_{(blanc)}}$$

soit une incertitude-type relative :

(23)

$$\frac{u(N_{(net)})}{N_{(net)}} = \frac{\sqrt{N_{(brut)} + N_{(blanc)}}}{N_{(brut)} - N_{(blanc)}}$$

avec :

- $u(N_{(net)})$: incertitude-type du taux de comptage net de la prise d'essai,
- $N_{(net)}$: taux de comptage net de la prise d'essai (s^{-1}),
- $N_{(brut)}$: taux de comptage brut de la prise d'essai (s^{-1}),
- $N_{(blanc)}$: taux de comptage du blanc réactif (s^{-1}).

II.7.3.4 Incertitudes sur le rendement de détection et l'indicateur de quenching

Le rendement de détection est un facteur prépondérant de l'incertitude-type composée des mesures par scintillation liquide. Comme évoqué précédemment, les logiciels associés aux appareils commerciaux ne permettent pas d'évaluer ou de prendre en compte cette incertitude. La détermination de la fonction de la courbe de quenching avec le programme QUENCH donne accès au rendement de détection ε associé à son incertitude-type prenant en compte de l'incertitude sur l'indicateur de quenching ($tSIE$) ainsi que de l'incertitude sur l'activité des étalons quenchés utilisés [46].

Le programme QUENCH génère par simulation de Monte Carlo un échantillon de 1000 couples de valeurs de $tSIE$ et de rendement de détection ε selon une distribution gaussienne définie par la moyenne et l'écart-type respectifs des mesures expérimentales du $tSIE$ et du rendement de détection ε réalisées pour chacun des étalons quenchés. Cette distribution simulée prend également en compte la corrélation induite par l'utilisation d'une même source de référence pour la réalisation des étalons quenchés, à travers l'incertitude-type de leur activité. Pour chaque série de couples de valeurs simulées, une fonction polynôme $\varepsilon = f(tSIE)$ de degré n fixé est ajustée par la méthode de minimisation du χ^2 . La moyenne, l'écart-type et la matrice de variance-covariance des coefficients des polynômes ainsi ajustés sont calculés. La moyenne des coefficients permet de définir le polynôme ajusté qui permettra le calcul du rendement de détection ε pour une valeur de $tSIE$ donnée. La validité de l'ajustement ainsi obtenu est évaluée de façon probabiliste par le test du χ^2 . L'incertitude associée $u(\varepsilon)$ est calculée par la loi de propagation des variances, en prenant en compte la somme de la matrice de variance-covariance des couples de valeurs de $tSIE$ et de ε simulées et de la matrice de variance-covariance des coefficients des polynômes ajustés [46].

La surcharge en tritium des étalons quenchés s'effectue par ajout d'un volume de 40 μL de la source non scellée décrite au paragraphe II.3, à l'aide d'une pipette à déplacement d'air à volume variable de volume nominal de 50 μL . L'incertitude-type de

l'activité des étalons quenchés est donc égale la somme quadratique de l'incertitude de l'activité de la source d'étalonnage (soit 1,5 %) et de la pipette réglable de 50 μ L (soit 0,4 %, valeur de l'erreur maximale aléatoire tolérée appliquée dans le cadre du programme de surveillance des performances métrologiques de cette pipette [52]).

II.7.3.5 Incertitude sur le temps mort

Le temps de traitement des impulsions dans les compteurs comportant un analyseur multicanaux engendre systématiquement du temps mort. De plus, un temps mort supplémentaire de quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes (« *delay before burst* » : DBB) peut être paramétré par l'utilisateur afin de s'affranchir des post-impulsions (paragraphe I.3.2). Les logiciels des appareils commerciaux évaluent le temps mort global affectant une mesure et corrigent le taux de comptage mesuré en conséquence. Toutefois, les logiciels ne permettent pas toujours à l'utilisateur d'accéder à la valeur du temps mort affectant une mesure. De plus, en l'absence d'information sur les caractéristiques de l'électronique de temps-mort des appareils (largeur de l'impulsion d'horloge notamment), l'évaluation de l'incertitude sur le temps mort est impossible. Néanmoins, pour des valeurs de DBB faibles (50 à 75 ns) et des taux de comptage faibles (quelques milliers de coups par seconde), la correction des taux de comptage est faible et l'incertitude associée peut être négligée [50].

II.7.3.6 Incertitude sur la correction de la décroissance du tritium

Les recommandations de bonnes pratiques pour la surveillance médico-professionnelle de l'exposition interne aux radionucléides en installations nucléaires de base préconisent que les résultats en activité fournis par les laboratoires de radiotoxicologie se rapportent à la date de fin de prélèvement [40, p. 2]. Une correction ($K_{\text{décroissance}}$) de la décroissance du tritium durant le temps Δt écoulé entre la date et l'heure de fin de prélèvement et la mesure doit donc être appliquée dans le calcul du résultat final (équation 20).

L'incertitude-type relative sur la mesure de Δt , est généralement considérée comme négligeable [50]. Le cas échéant, elle figure d'ailleurs parmi les incertitudes sur les conditions d'exposition du travailleur, prises en compte pour le calcul de la dose efficace engagée [54]. L'incertitude-type du facteur de correction de la décroissance repose alors uniquement sur la propagation de l'incertitude de la période radiologique $T_{1/2}$:

$$\frac{u(k_{\text{décroissance}})}{k_{\text{décroissance}}} = \frac{\ln 2 \Delta t}{(T_{1/2})^2} \times u(T_{1/2}) \quad (24)$$

où :

- $u(k_{\text{décroissance}})$: Incertitude-type sur le facteur de correction de la décroissance,
- $k_{\text{décroissance}}$: facteur de correction de la décroissance,
- Δt : temps écoulé entre la date et l'heure de fin de prélèvement et la mesure (s),
- $T_{1/2}$: période radioactive du radionucléide mesuré (s^{-1}),
- $u(T_{1/2})$: Incertitude-type sur la période radioactive du radionucléide mesuré.

La valeur de la période radioactive du tritium, et son incertitude associée, sont données par la table « Nucléide - LARA » : $T_{1/2} = 388,5(8).10^6$ s [36], soit $u(T_{1/2}) = 0,8.10^6$ s.

II.8 Détermination de l'activité par la méthode RCTD

Les calculs de rendement de détection selon la méthode RCTD ont été réalisés à l'aide du programme TDCR07c. Ecrit en FORTRAN, ce programme développé par P. Cassette [11] est librement téléchargeable sur le site internet du LNHB (http://www.nucleide.org/ICRM_LSCWG/TDCR07c.zip).

Le programme TDCR07c repose sur les hypothèses et les équations décrites au chapitre I.5. Le pouvoir d'arrêt des électrons est calculé selon la formule de Rohrlich et

Carlson définie par le rapport n°37 de l'ICRU (équation 11), avec une extrapolation linéaire vers zéro pour des électrons d'énergie inférieure à 100 eV.

II.8.1 Calcul de la fonction $S(E)$ du spectre d'énergie du tritium

La fonction $S(E)$ du spectre du tritium est obtenue, selon l'équation (10), par le programme SPEBETA [27] (intégré au programme TDCR07c). La transition β^- du tritium étant de type superpermise [14], le facteur de forme du spectre est $C(W) = 1$.

II.8.2 Calcul du potentiel moyen d'excitation du scintillateur

Le programme TDCR07c requiert, pour le calcul du pouvoir d'arrêt des électrons selon l'équation 11, la valeur de la densité, du rapport $\langle Z/A \rangle$ moyen et du potentiel moyen d'excitation ($\langle I_{mol} \rangle$) du scintillateur. Une bibliothèque de ces valeurs de référence pour les principaux liquides scintillants commerciaux est proposée par le programme. Le potentiel moyen d'excitation ($\langle I_{mol} \rangle$) y est calculé par le programme MATERIAL du code de calcul PENELOPE. Cette bibliothèque est cependant établie pour des mesures employant les liquides scintillants purs. Son utilisation est ainsi réservée à des applications, telles que les mesures primaires des laboratoires de métrologie, pour lesquelles la proportion de phase aqueuse ajoutée au scintillateur du fait l'introduction de la prise d'essai de la solution du radionucléide à mesurer est négligeable. Dans le cas de la mesure de l'activité du tritium urinaire, la bibliothèque de liquides scintillants du programme n'est pas applicable puisque le scintillateur est constitué de 8 mL de phase aqueuse (filtrat urinaire) et de 12 mL d'Ultima Gold XR®. La densité, le rapport $\langle Z/A \rangle$ moyen et le potentiel moyen d'excitation ($\langle I_{mol} \rangle$) du scintillateur doivent ainsi être préalablement calculés et saisis dans le programme TDCR07c. Ces deux derniers paramètres sont calculés selon les équations 12 proposées par Seltzer et Berger à partir des valeurs de potentiels d'ionisation I élémentaires compilées par les mêmes auteurs [20]. La valeur du potentiel d'ionisation du scintillateur calculée selon cette approche sera confrontée à celle obtenue par le programme MATERIAL du code de calcul PENELOPE [22], [55]. La composition élémentaire du liquide scintillant Ultima Gold XR® utilisée pour l'ensemble de ces calculs est fournie par le fabricant [21].

Par défaut, le programme TDCR07c calcule l'intégrale de la formule de Birks à partir du potentiel moyen d'excitation $\langle I_{mol} \rangle$ du scintillateur et non à partir de zéro. En effet, en fin de parcours, l'électron thermalisé ne dispose plus d'une énergie suffisante pour exciter le solvant du liquide scintillant et ne contribue plus à l'émission lumineuse.

II.8.3 Optimisation de la valeur du paramètre semi-empirique de Birks (kB)

Le paramètre semi-empirique de Birks (kB) est spécifique de la composition du scintillateur (natures et proportions respectives du liquide scintillant et de la prise d'essai de l'échantillon). Sa valeur optimale est déterminée par la mesure répétée d'une même source en faisant varier le rendement de détection de la chaîne de mesure par scintillation liquide. La mesure des taux de comptage nets des coïncidences doubles $N_{D(net)}$ et des coïncidences triples $N_{T(net)}$ permettent de déterminer le rapport expérimental $RCTD_{exp}$ des taux de comptage nets des coïncidences triples à doubles $N_{T(net)}/N_{D(net)}$ (équation 18) pour chacune des conditions de rendement de détection. Pour chacune de ces conditions et pour chaque valeur de kB testée, l'activité de la source est calculée à l'aide du rendement des coïncidences doubles ε_D déterminé par le programme TDCR07c à partir du rapport expérimental $RCTD_{exp}$, par résolution des systèmes d'équation 7 ou 8, selon le cas. La valeur du kB est optimale lorsque l'activité calculée de la source est indépendante du niveau de l'altération du rendement de détection de la chaîne de mesure qui traduit l'adéquation du modèle RCTD. En pratique, elle correspond à la valeur minimale de la pente des fonctions linéaires $A = f(RCTD_{exp})$ obtenues pour chacune des valeurs de kB testées. La figure 15 synthétise les différentes étapes de la démarche.

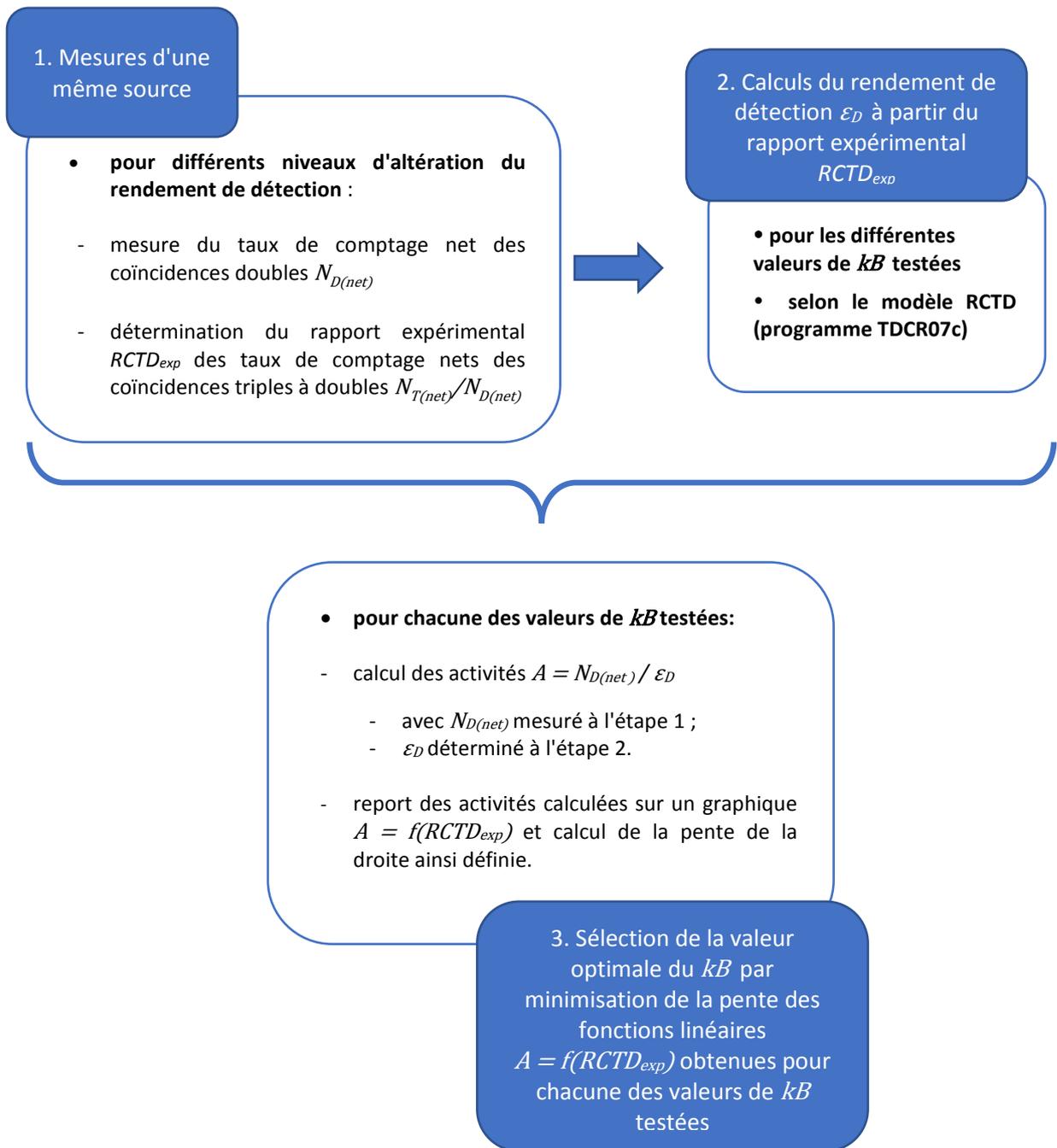


Figure 15 : Synoptique de l'optimisation de la valeur du paramètre semi-empirique de Birks (kB) pour l'application de la méthode RCTD.

II.8.3.1 Constitution des sources scintillantes pour l'optimisation de la valeur du kB .

Les sources scintillantes, nommées K1 et K2, utilisées pour l'optimisation de la valeur de kB sont composées de 8 mL d'eau désionisée et de 12 mL d'Ultima Gold XR®. Elles sont surchargées en tritium par ajout d'un volume de 40 μ L de la source non scellée

décrite au paragraphe II.3 (soit 1,4 kBq environ à la date de l'expérience). La connaissance de l'activité de la source et de son incertitude n'est pas indispensable à ce stade : il s'agit ici d'étudier les variations de l'activité mesurée dans différentes conditions d'altération du rendement. La source constituée doit présenter une activité en tritium suffisante pour obtenir une incertitude sur les taux de comptage correcte, pour des temps de mesure raisonnables.

Afin de pouvoir soustraire le bruit de fond correspondant, une source scintillante sans ajout de tritium (« blanc réactif ») est préparée dans les mêmes conditions. Le blanc réactif suit les mêmes protocoles d'altération de rendement de détection que la source scintillante.

II.8.3.2 Altération du rendement de détection

Deux techniques d'altération du rendement de détection ont été envisagées : l'utilisation de filtres gris et l'ajout d'un agent quenchant.

II.8.3.2.1 Filtres gris

Du fait de leur épaisseur, les filtres gris en gélatine, destinés aux applications d'art graphique ou photographique et couramment employés avec les appareils à triples coïncidences des laboratoires de mesures primaires, se sont révélés incompatibles avec les dimensions des alvéoles du passeur d'échantillons et du puit de mesure de l'HIDEX 300 SL™. Des filtres gris ont donc été spécifiquement réalisés à partir de feuilles autocollantes, transparentes et imperméables, pour imprimante laser (Sattleford™ digital imaging, Pearl, Sélestat, France). Des rectangles de couleur grise de différentes densités optiques ont été dessinés à l'aide du logiciel Microsoft Word® 2016 et imprimés à l'aide d'une imprimante laser. Les différentes nuances de gris sont identifiées selon le codage informatique « rouge, vert, bleu » (RVB). Les dimensions des rectangles imprimés (8,5 cm x 4,5 cm) permettent de recouvrir la totalité de la surface des flacons à scintillation exposée aux photomultiplicateurs. La source scintillante K1 et le blanc réactif correspondant sont initialement mesurés sans filtre puis avec chacun des filtres gris de différentes densités optiques.

II.8.3.2 Agent quenant

La source scintillante K2 et le blanc réactif sont initialement mesurés sans ajout d'agent quenant. Un volume croissant de nitrométhane (par pas de 2,5 μL) leur est ajouté entre chaque nouvelle mesure.

II.8.3.3 Mesures des sources et sélection de la valeur optimale du kB

De manière à obtenir une incertitude de mesure du même ordre de grandeur pour chacune des conditions d'altération du rendement, le temps de comptage des sources est optimisé pour atteindre une incertitude-type relative ($\sqrt{N_D}/N_D$) de 0,1 % sur le taux de comptage brut des coïncidences doubles $N_{D(brut)}$ (fonction « maxcount » du logiciel MikroWin® paramétrée sur 1 000 000 coups). Le blanc réactif est mesuré durant 6000 s. Les taux de comptage des coïncidences triples $N_{T(blanc)}$ et doubles $N_{D(blanc)}$ du blanc réactif, ramenés au temps de comptage de l'échantillon correspondant, sont soustraits respectivement aux taux de comptage des coïncidences triples $N_{T(brut)}$ et des coïncidences doubles $N_{D(brut)}$ pour calculer la valeur du $RCTD_{exp}$ de la source (équation 18). De même, la soustraction du taux de comptage des coïncidences doubles $N_{D(blanc)}$ du blanc réactif au taux de comptage $N_{D(brut)}$ permet d'obtenir le taux de comptage net des coïncidences doubles $N_{D(net)}$ des sources.

Pour chaque valeur de kB testée, les rendements de détection des coïncidences doubles ε_D sont calculés à l'aide du programme TDCR07c pour les valeurs des rapports expérimentaux $RCTD_{exp}$ obtenus pour chacun des niveaux d'altération. Appliqués au taux de comptage nets des coïncidences doubles $N_{D(net)}$ de la source pour le niveau d'altération correspondant, ces rendements de détection permettent de calculer l'activité (A) selon l'équation :

$$A = \frac{N_{D(net)}}{\varepsilon_D} \quad (25)$$

Pour une même valeur de kB , les activités (A) ainsi déterminées sont reportées dans un graphique en fonction du rapport expérimental $RCTD_{exp}$ correspondant. La pente de chacune des droites $A = f(RCTD_{exp})$, tracées pour chaque valeur de kB , est calculée par la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel Microsoft Excel® 2016. La valeur minimale des pentes ainsi obtenues désigne la valeur optimale de kB .

Conformément aux valeurs habituellement rapportées dans la littérature, les calculs sont initialement effectués pour des valeurs de kB comprises entre 0,007 à 0,015 cm.MeV⁻¹ (pas de 0,001 cm.MeV⁻¹) [4], [56].

II.8.3.4 Evaluation et prise en compte de l'asymétrie des photomultiplicateurs

Le logiciel MikroWin® de l'HIDEX 300 SL™ ne permettant pas d'accéder aux taux de comptage des coïncidences doubles (AB, BC et CA), l'asymétrie des photomultiplicateurs ne peut pas être évaluée. Les calculs réalisés selon le modèle RCTD considèrent les rendements quantiques des trois photomultiplicateurs identiques par hypothèse (équation 7).

II.8.4 Confirmation de la valeur optimale du kB

Afin de confirmer la valeur optimale de kB obtenue, cinq sources ont été constituées à partir du mélange scintillant utilisé dans notre étude. Ces sources ont été mesurées par le LNHB à l'aide d'une méthode primaire afin de déterminer pour chacune d'elle l'activité de référence. Elles sont également mesurées sur l'HIDEX 300 SL™ et leur activité calculée, pour chaque valeur de kB testée, selon la méthode RCTD. Les biais entre les activités calculées, pour les différentes valeurs de kB , à partir de la mesure sur l'HIDEX 300 SL™ et la valeur de référence sont calculés. La valeur minimale des biais obtenus désigne la valeur optimale de kB . La gamme des valeurs de kB testée sera adaptée aux valeurs de kB obtenues par les deux approches d'altération du rendement de détection précédemment envisagées.

II.8.4.1 Constitution des sources scintillantes pour la confirmation de la valeur du kB

Le scintillateur – composé de 8 mL d'eau désionisée et de 12 mL d'Ultima Gold XR® – est surchargé en tritium par ajout d'un volume de 40 μ L de la source non scellée décrite au paragraphe II.3 (soit 1,4 kBq environ à la date de l'expérience). Cinq sources (nommée de A à E) sont ainsi préparées. Un échantillon sans ajout de tritium (« blanc réactif ») est préparé dans les mêmes conditions afin de pouvoir soustraire le bruit de fond correspondant pour le calcul de l'activité.

II.8.4.2 Détermination des activités de référence par le LNHB

Les sources ont été mesurées avec l'appareil « RCTD1 », premier compteur à scintillation liquide développé en 1992 au LNHB par P. Cassette et R. Vatin pour l'application de la méthode RCTD [57]. Cet appareil est équipé de trois photomultiplicateurs de modèle RCA 8850 (Burle Industries). L'acquisition de données est réalisée à l'aide du module électronique MAC3 mis au point par J. Bouchard et P. Cassette [28].

Les mesures de référence ont été réalisées par ajout dosé d'une masse précise d'une source non scellée de tritium (eau tritiée). La solution employée est un étalon LNHB caractérisé en mai 2018 dans le cadre de la comparaison internationale CCRI(II)-H3-2018 organisée sous l'égide du Comité consultatif pour les rayonnements ionisants (CCRI(II)). Après une première mesure du taux de comptage de la source scintillante, une masse de l'ordre de 15 mg de cette solution (incertitude-type relative de la pesée inférieure à 0,1 %), est ajoutée à la source scintillante. Une seconde mesure de la source est alors effectuée. Chacune des sources a été mesurée durant 10 cycles d'une minute. La différence des taux de comptage ($N_1 - N_0$) mesurées est attribuable à l'ajout dosé de l'étalon (dont l'activité $A_{\text{étalon}}$ est égale à son activité massique multipliée par la masse de solution ajoutée). Le rendement de détection en coïncidences doubles ε_D est alors donné par l'équation (26) :

$$\varepsilon_D = (N_1 - N_0) / A_{\text{étalon}} \quad (26)$$

La quantité d'étalon ajoutée étant négligeable devant la quantité d'eau présente dans la source scintillante, les conditions de quenching ne sont pas perturbées par l'ajout dosé : le rendement de détection ainsi calculé est applicable au taux de comptage N_0 de la source initiale pour déterminer son activité.

II.8.4.3 Mesures des sources scintillantes pour la confirmation de la valeur du kB sur l'HIDEX 300 SL™

Afin d'obtenir une incertitude-type relative de 0,1 % sur le taux de comptage des coïncidences doubles N_D , les sources et le blanc sont comptés sans ajout dosé durant un temps fixé de 2400 s.

II.8.5 Incertitudes des mesures par la méthode RCTD

II.8.5.1 Calcul de l'activité volumique du tritium par la méthode RCTD

L'activité volumique A_{vol} du tritium présent dans la prise d'essai est calculée d'après l'équation 19 modifiée comme suit pour prendre en compte les variables spécifiques de la méthode RCTD :

$$A_{vol} = \frac{N_{D(brut)} - N_{D(blanc)}}{\varepsilon_p \times \varepsilon_D \times V \times t} \times k_{d\acute{e}croissance} = \frac{N_{D(net)}}{\varepsilon_p \times \varepsilon_D \times V \times t} \times k_{d\acute{e}croissance} \quad (27)$$

où :

$N_{D(brut)}$: *taux de comptage brut des coïncidences doubles de la prise d'essai (s^{-1}),*

$N_{D(blanc)}$: *taux de comptage des coïncidences doubles du blanc réactif (s^{-1}),*

$N_{D(net)}$: *taux de comptage net des coïncidences doubles de la prise d'essai (s^{-1})*

ε_p : *rendement de préparation de l'échantillon,*

- ε_D : rendement de détection des coïncidences doubles ε_D calculé selon le modèle RCTD (à l'aide du programme TDCR07c) pour la valeur du rapport expérimental $RCTD_{exp}$ mesuré pour la prise d'essai,
- V : volume de la prise d'essai (L),
- t : temps de comptage (s) : le temps de comptage de la source scintillante constituée à partir de la prise d'essai et du blanc réactif sont ici identiques (6000 s).
- $k_{décroissance}$: correction de la décroissance du tritium durant le temps Δt écoulé entre la date et l'heure de fin de prélèvement et la mesure (équation 20).

II.8.5.2 Incertitudes communes aux mesures par compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur

Le prétraitement de l'échantillon et la préparation des sources scintillantes étant similaires, les incertitudes sur le rendement de préparation de l'échantillon et la prise d'essai sont identiques à celles déterminées dans le cas des mesures par compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur. De même, l'incertitude sur la période radioactive du tritium pour la correction de décroissance est obtenue selon l'équation (24).

A l'instar des mesures par compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur, l'incertitude $u(N_{D(net)})$ sur le taux de comptage net des coïncidences doubles de la prise d'essai est calculée selon l'équation (23) : les taux de comptage considérés pour la méthode RCTD étant respectivement, le taux de comptage des coïncidences doubles $N_{D(brut)}$ pour la prise d'essai et $N_{D(blanc)}$ pour le blanc réactif.

A la différence du TriCarb 3110 TR[®], l'évaluation du temps mort est accessible par le logiciel MikroWin[®] de l'HIDEX 300 SL[™]. Cependant, les caractéristiques de l'électronique de temps-mort n'étant pas détaillée par le constructeur, l'incertitude sur ce paramètre n'a pas été déterminée pour la méthode RCTD.

Les incertitudes spécifiques de la méthode RCTD concernent donc le rendement de détection des coïncidences doubles ε_D , déterminé à partir de l'incertitude sur le

rapport $RCTD_{exp}$ par la loi de propagation des incertitudes, l'incertitude sur l'asymétrie des photomultiplicateurs et l'incertitude sur le paramètre kB du modèle semi-empirique de Birks.

II.8.5.3 Incertitude sur le rapport expérimental $RCTD_{exp}$ du taux de comptage des coïncidences triples à doubles

L'équation bilan (15) entre les taux de comptage des trois coïncidences doubles (AB, BC et CA), de la somme logique des coïncidences doubles D_3 et des coïncidences triples T démontre la corrélation entre les différents taux de comptage de la méthode RCTD. Le calcul de l'incertitude du rapport $RCTD_{exp}$ impose ainsi de prendre la covariance entre les taux de comptage des coïncidences doubles (somme logique) N_D et des coïncidences triples N_T . L'application de la formule générale (22) de la loi de propagation des incertitudes du GUM conduit à l'expression de l'incertitude-type relative du rapport $RCTD_{exp}$ suivante [50] :

$$\frac{u(RCTD_{exp})}{RCTD_{exp}} = \sqrt{\frac{u^2(N_T)}{N_T^2} + \frac{u^2(N_D)}{N_D^2} - \frac{2}{N_T \times N_D} u^2(N_T, N_D)} \quad (28)$$

où :

- $RCTD_{exp}$: rapport expérimental $RCTD_{exp}$ des taux de comptage nets des coïncidences triples à doubles,
- $u(RCTD_{exp})$: incertitude-type sur le rapport expérimental $RCTD_{exp}$,
- $N_{T(net)}$: taux de comptage net des coïncidences triples (s^{-1}),
- $u(N_{T(net)})$: incertitude sur le taux de comptage net des coïncidences triples (s^{-1}),
- $N_{D(net)}$: taux de comptage net des coïncidences doubles (s^{-1}),
- $u(N_{D(net)})$: incertitude sur le taux de comptage net des coïncidences doubles (s^{-1}),
- $u(N_{T(net)}, N_{D(net)})$: covariance entre les variables $N_{T(net)}$ et $N_{D(net)}$.

La covariance expérimentale peut-être calculée à partir de mesures répétées de l'échantillon analysé. Cette approche augmente cependant la durée globale de l'analyse

et multiplie les calculs. Elle est de ce fait difficilement compatible avec l'analyse d'un grand nombre d'échantillons en routine. Les calculs rapportés dans la littérature montrent que le terme de covariance est toujours positif : l'incertitude-type relative du rapport $RCTD_{exp}$ calculée en négligeant ce terme est ainsi systématiquement supérieure à celle obtenue par l'application rigoureuse de l'équation (28) [50]. Nous avons donc choisi de négliger le terme de covariance dans la suite de nos travaux. En développant les taux de comptage nets $N_{T(net)}$ et $N_{D(net)}$ selon les équations (23), l'équation (28) devient alors :

$$\frac{u(RCTD_{exp})}{RCTD_{exp}} = \sqrt{\frac{N_{T(brut)} + N_{T(blanc)}}{(N_{T(brut)} - N_{T(blanc)})^2} + \frac{N_{D(brut)} + N_{D(blanc)}}{(N_{D(brut)} - N_{D(blanc)})^2}} \quad (29)$$

où :

- $RCTD_{exp}$: rapport expérimental $RCTD_{exp}$ des taux de comptage nets des coïncidences triples à doubles,
- $u(RCTD_{exp})$: incertitude-type sur le rapport expérimental $RCTD_{exp}$,
- $N_{T(brut)}$: taux de comptage brut des coïncidences triples de la prise d'essai (s^{-1}),
- $N_{T(blanc)}$: taux de comptage des coïncidences triples du blanc réactif (s^{-1}),
- $N_{D(brut)}$: taux de comptage brut des coïncidences doubles de la prise d'essai (s^{-1}),
- $N_{D(blanc)}$: taux de comptage des coïncidences doubles du blanc réactif (s^{-1}).

L'incertitude sur le rapport expérimental $RCTD_{exp}$ n'est pas une composante directe de l'incertitude-type composée de l'activité mesurée par la méthode RCTD : elle doit cependant être propagée sur l'incertitude du rendement de détection des coïncidences doubles ε_D .

II.8.5.4 Incertitude sur le rendement de détection des coïncidences doubles ε_D

L'incertitude $u(\varepsilon_D)$ sur le rendement de détection des coïncidences doubles ε_D est déterminée à partir d'incertitude $u(RCTD_{exp})$ sur le rapport expérimental $RCTD_{exp}$, en utilisant la fonction $\varepsilon_D = f(RCTD_{exp})$ et la loi de propagation des incertitudes. Les

paramètres de la fonction $\varepsilon_D = a \times RCTD_{exp} + b$ sont estimés par la méthode des moindres carrés ordinaires à partir des données obtenues pour la valeur de kB considérée, à l'aide du logiciel Microsoft Excel® 2016. L'application de la loi de propagation des incertitudes à cette fonction conduit à la relation suivante :

$$u(\varepsilon_D) = a \times u(RCTD_{exp}) \quad (30)$$

où :

- $u(\varepsilon_D)$: incertitude sur le rendement de détection des coïncidences doubles ε_D ,
- a : pente de la fonction $\varepsilon_D = a \times RCTD_{exp} + b$
- $u(RCTD_{exp})$: incertitude sur le rapport expérimental $RCTD_{exp}$.

II.8.5.5 Incertitude sur l'asymétrie des photomultiplicateurs

Du fait de l'impossibilité d'évaluer l'asymétrie des photomultiplicateurs de l'HIDEX 300 SL™, les rendements quantiques de ceux-ci sont considérés égaux pour l'application du modèle RCTD. Cependant, bien que de même conception et de même modèle, les photomultiplicateurs ne sont vraisemblablement pas strictement identiques. L'hypothèse de symétrie des photomultiplicateurs est ainsi susceptible d'induire un biais sur la détermination du rendement de détection des coïncidences doubles ε_D par l'application du modèle RCTD et d'accroître l'incertitude sur la mesure d'activité, qui ne peuvent, de fait, être évalués expérimentalement. Kossert *et al.* ont déterminé le biais dû à l'asymétrie des photomultiplicateurs pour la mesure du tritium dans différents cas de figure extrêmes (la composition du scintillateur et la valeur de kB retenue étant par ailleurs identiques) : (1) différences de rendements quantiques des trois photomultiplicateurs inférieure à 3 %, (2) rendement quantique inférieur de 10 % pour l'un et supérieur de 10 % pour l'autre et (3) deux photomultiplicateurs similaires et le troisième présentant un rendement quantique supérieur de 10 %. Dans cette étude, les biais sur le rendement de détection ε_D ont été déterminés pour chacun des cas pour différentes valeurs de $RCTD_{exp}$. Les biais obtenus sont nuls dans le cas (1) et varient, selon une fonction inverse du $RCTD_{exp}$, entre 0,44 % et 1,14 % dans les cas (2) et (3), pour des valeurs de $RCTD_{exp}$ comprises entre 0,1 et 0,5 inclus [50]. Les valeurs de $RCTD_{exp}$

observées avec notre mélange scintillant étant comprises entre 0,2 et 0,3, nous retiendrons donc le biais le plus élevé obtenu pour ces valeurs pour la définition des bornes de l'intervalle des valeurs possibles du biais dû à l'asymétrie des photomultiplicateurs, soit : $a_- = -0,92\%$ et $a_+ = 0,92\%$ (correspondant au biais observé dans le cas (3) pour $RCTD_{exp} = 0,2$). En considérant que ce biais peut être décrit par une loi de probabilité *a priori* triangulaire symétrique, l'incertitude-type due à l'asymétrie des photomultiplicateurs est calculée selon la formule ci-dessous [48] :

$$u(sym) = \frac{a_{(+)} - a_{(-)}}{2\sqrt{6}} \approx 0,38\% \quad (31)$$

où :

$u(sym)$: incertitude sur l'asymétrie des photomultiplicateurs,

$a_{(+)} ; a_{(-)}$: bornes a_+ et a_- de l'intervalle des valeurs possibles du biais induit par l'asymétrie des photomultiplicateurs.

II.8.5.6 Incertitude sur le paramètre kB du modèle semi-empirique de Birks

La modélisation de la non-linéarité du scintillateur par la formule de Birks et, plus particulièrement, la détermination du paramètre kB , constitue une cause importante d'incertitude de la méthode RCTD pour les radionucléides de faibles énergies [23].

L'incertitude sur le paramètre kB est estimée à partir d'une loi de probabilité *a priori* rectangulaire des valeurs possibles de kB . Les bornes a_- et a_+ de l'intervalle des valeurs possibles de kB sont déduites des valeurs obtenues lors de l'expérience de confirmation de la valeur optimale du kB . En appliquant les propriétés de la loi rectangulaire [48], les activités $A_{(a_-)}$ et $A_{(a_+)}$, calculées par le modèle RCTD, respectivement pour les valeurs de kB égales à a_- et a_+ , permettent de déduire l'incertitude-type $u(kB)$ sur l'activité mesurée due au paramètre kB , selon l'équation [48]:

$$u(kB) = \frac{A_{(a+)} - A_{(a-)}}{2\sqrt{3}} \quad (32)$$

où :

$u(kB)$: *incertitude-type sur le paramètre semi-empirique kB,*

$A_{(a+)}$ et $A_{(a-)}$: *activités calculées par la méthode RCTD pour les bornes a_+ et a_- de l'intervalle des valeurs possibles de kB*

II.9 Comparaison des performances des deux types de compteurs : analyse d'échantillons d'urine issus d'intercomparaisons

Les performances analytiques de la mesure par compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur et par méthode RCTD pour l'analyse du tritium urinaire sont comparées à travers l'analyse des échantillons des intercomparaisons IRSN 2017 et PROCORAD 2018.

L'intercomparaison IRSN 2017 comporte deux échantillons (13 et 14) d'urine d'individus non exposés au risque tritium surchargés par une solution d'eau tritiée préparée partir de solutions de référence. L'intercomparaison PROCORAD 2018 comprend 6 échantillons : un échantillon d'urine non surchargé (A), deux échantillons d'urine surchargés (B et C), un échantillon issu d'une dilution de l'urine d'un travailleur exposé au tritium (échantillon D) et un échantillon préparé par dilution dans l'eau d'une solution de référence (E).

Pour chacun des échantillons une source scintillante est préparée selon le protocole défini au paragraphe II.5. Cette même source est mesurée par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD. Les organisateurs imposant une date de référence pour le rendu des résultats, une correction ($k_{\text{décroissance}}$) de la décroissance du tritium durant le temps Δt écoulé entre la date de référence et la date de mesure est appliquée pour le calcul du résultat final (les calculs du facteur de correction et de son incertitude associée sont détaillées dans le paragraphe II.7.3.6).

II.9.1 Détermination des valeurs assignées et critères d'évaluation des performances

La valeur assignée correspond à la valeur de référence calculée pour les échantillons préparés par surcharge à partir d'une solution de référence, ou à la moyenne robuste calculée à partir des résultats des participants dans le cas de la dilution de l'urine de travailleur.

Pour apprécier l'exactitude de chacune des méthodes, les indicateurs de performance retenus sont le biais par rapport à la valeur de référence, l'écart normalisé (E_n) et le z-score [58].

L'écart normalisé (E_n) est calculé selon l'équation (33) :

$$E_n = \frac{x_i - x_{va}}{\sqrt{U^2(x_i) + U^2(x_{va})}} \quad (33)$$

où :

- x_i : résultat d'analyse obtenu par le laboratoire, avec une méthode donnée,
- x_{va} : valeur assignée,
- $U(x_i)$: incertitude élargie du résultat x_i ,
- $U(x_{va})$: incertitude élargie de la valeur assignée x_{va} .

Un écart normalisé $|E_n| \leq 1$ est jugé satisfaisant. Un écart normalisé $|E_n| > 1$ est jugé insatisfaisant [58].

Le z-score est calculé selon l'équation (34) :

$$z = \frac{x_i - x_{va}}{\sqrt{\sigma_{va}}} \quad (34)$$

où :

- x_i : résultat d'analyse obtenu par le laboratoire, avec une méthode donnée,
- x_{va} : valeur assignée,
- σ_{va} : écart-type pour l'évaluation de l'aptitude.

L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude σ_{va} est l'écart-type robuste des résultats des participants.

Un z-score $|z| \leq 2$ traduit une performance satisfaisante et $|z| \geq 3$ une performance inacceptable. Une valeur de z-score se situant entre ces deux seuils, constitue un signal d'avertissement [58].

La moyenne robuste et l'écart-type robuste sont déterminés par l'algorithme A défini dans l'annexe C de la norme NF ISO 13528:2015 (« Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison interlaboratoires ») [58]. Les résultats rendus par le laboratoire à chacune des intercomparaisons sont ceux obtenus avec le compteur à double photomultiplicateur TriCarb 3110 TR[®]. Pour évaluer les performances de la mesure par la méthode RCTD à l'aide de l'HIDEX 300 SL[™], les écarts-type, ainsi que la moyenne robuste dans le cas de l'échantillon D de l'intercomparaison PROCORAD 2018, sont recalculés à l'aide du logiciel VMAIL version 2.5.0 (Francestat, Neuilly-sur-seine, France). Ce recalcul inclut l'ensemble des résultats des participants ; les résultats obtenus avec la méthode RCTD se substituant aux résultats rendus par le laboratoire dans le cadre de sa participation aux intercomparaisons.

Les incertitudes et les limites de détection de chacune des méthodes sont également comparées.

II.9.2 Incertitudes

Les causes d'incertitudes et leurs modalités de calcul pour chacune des méthodes ont été précédemment détaillées. Le tableau V ci-dessous en fait la synthèse.

Tableau V : Composantes de l'incertitude-type composée pour la mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD

Causes d'incertitude	Compteurs à double photomultiplicateur (TriCarb 3110 TR®)	Méthode RCTD (HIDEX 300 SL™)
Rendement de préparation de l'échantillon (ε_p)	0,1 %	
Prise d'essai (V)	0,3 %	
Taux de comptage net ($N_{(net)}$ ou $N_{D(net)}$, respectivement)	$\frac{u(N_{(net)})}{N_{(net)}} = \frac{\sqrt{N_{(brut)} + N_{(blanc)}}}{N_{(brut)} - N_{(blanc)}}$ (équation 23)	
Rendement de détection (ε et ε_D , respectivement)	$u(\varepsilon)/\varepsilon$ calculé par le programme QUENCH (prise en compte des matrices de variance-covariance du tSIE et du rendement ε)	$u(\varepsilon_D) = a \times u(RCTD_{exp})$ (équation 30) ⁽¹⁾
Asymétrie des photomultiplicateurs	Sans objet	0,38 %
Paramètre kB	Sans objet	$u(kB) = \frac{A_{(a+)} - A_{(a-)}}{2\sqrt{3}}$ (équation 32) ⁽¹⁾
Correction de la décroissance du tritium ($k_{décroissance}$)	$\frac{u(k_{décroissance})}{k_{décroissance}} = \frac{\ln 2 \Delta t}{(T_{1/2})^2} \times u(T_{1/2})$ (équation 24)	
Incertitude-type composée	somme quadratique des incertitudes-type relatives	

(1) : incertitude-type absolue

II.9.3 Limites de détection

Les seuils de décision (SD) et les limites de détection (LD) sont déterminés à partir des mesures des blancs réactifs des séries d'analyse de chacune des intercomparaisons. Ils sont calculés selon les formules établies dans la norme NF ISO 19361:2017 (« Détermination de l'activité des radionucléides émetteurs bêta - Méthode d'essai par comptage des scintillations en milieu liquide ») et conformément à la norme NF ISO 11929:2010 (« Détermination des limites caractéristiques (seuil de décision, limite de détection et extrémités de l'intervalle de confiance) pour mesurages de rayonnements ionisants - Principes fondamentaux et applications ») [34], [59].

Le seuil de décision (SD), homogène à un écart-type et exprimé en coups par seconde (s^{-1}), est ainsi obtenu selon la formule :

$$SD = k_{1-\alpha} \times w \times \sqrt{2(N_{(blanc)})/t} \quad (\text{cas de la mesure par compteur à double photomultiplicateur}) \quad (35.1)$$

$$\text{ou } SD = k_{1-\alpha} \times w' \times \sqrt{2N_{D(blanc)}/t} \quad (\text{cas de la mesure par la méthode RCTD}) \quad (35.2)$$

où :

$N_{(blanc)}$ ou $N_{D(blanc)}$: *respectivement, taux de comptage du blanc réactif (s^{-1}) ou taux de comptage des coïncidences doubles du blanc réactif (s^{-1}),*

t : *temps de comptage (s) : le temps de comptage de la source scintillante constituée à partir de la prise d'essai et du blanc réactif sont identiques dans notre protocole (6000 s),*

$k_{1-\alpha}$: *quantile de la distribution normale type pour la probabilité $1 - \alpha$ (par défaut : $\alpha = 0,05$ et $k_{1-\alpha} = 1,65$),*

avec, respectivement :

$$(35.1) : w = \frac{k_{\text{décroissance}}}{\varepsilon_p \times \varepsilon_D \times V} \quad (\text{cf. équation 19}) \text{ ou}$$

$$(35.2) : w' = \frac{k_{\text{décroissance}}}{\varepsilon_p \times \varepsilon_D \times V} \quad (\text{cf. équation 27})$$

En considérant $\alpha = \beta$, soit $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$, la limite de détection est calculée selon la formule (cas de la mesure par compteur à double photomultiplicateur) :

$$LD = \frac{2SD + (k^2 \times w)/t}{1 - k^2 \times u_{rel}^2(w)} \quad (36)$$

w étant respectivement substitué par w' dans le cas de la mesure par la méthode RCTD

où :

t : *temps de comptage (s) de la prise d'essai et du blanc réactif (soit 6000 s),*

$u_{rel}(w)$: *Incertitude-type relative sur w ou, respectivement, w' (somme quadratique).*

En plus des variables entrant dans le calcul du facteur w' , les incertitudes spécifiques de la méthode RCTD sont également intégrées à la somme quadratique $u_{rel}^2(w')$: l'incertitude-type relative sur l'asymétrie des photomultiplicateurs $u_{rel}(sym)$

et l'incertitude-type relative sur le paramètre kB du modèle semi-empirique de Birks $u_{rel}(kB)$.

L'incertitude $u\left(RCTD_{exp(blanc)}\right)$ sur le rapport expérimental du taux de comptage des coïncidences triples à double $N_{T(blanc)}$ et $N_{D(blanc)}$ du blanc réactif est ici calculée par l'équation (37), obtenue après simplification de l'équation (28) :

$$\frac{u\left(RCTD_{exp(blanc)}\right)}{RCTD_{exp(blanc)}} = \sqrt{\frac{1}{N_{T(blanc)}} + \frac{1}{N_{D(blanc)}}} \quad (37)$$

III. Résultats et discussion

III.1 Etude préliminaire : niveau de quenching des échantillons analysés

III.1.1 Efficacité du prétraitement de l'échantillon d'urine sur charbon actif

Pour chacun des dix échantillons d'urine, les valeurs du rapport $RCTD_{exp}$ déterminées pour les deux groupes de prises d'essai analysées (avec ou sans prétraitement de l'échantillon sur charbon actif) sont reportées en fonction de la valeur de l'indicateur de quenching ($tSIE$) correspondant sur la figure 16. Pour les deux paramètres étudiés ($tSIE$ et $RCTD_{exp}$), les tests de Wilcoxon effectués pour comparer les deux groupes de prises d'essai se sont révélés significatifs (probabilité critique $p < 0,05$). L'efficacité du prétraitement sur charbon actif pour éliminer une part significative des molécules organiques, présentes dans les échantillons d'urine et à l'origine des phénomènes de quenching chimique et du quenching de couleur, est ainsi confirmée. Ce prétraitement permet ainsi d'accroître le rendement de détection et, par conséquent, la limite de détection (LD). En outre, le prétraitement sur charbon actif réduit la dispersion des valeurs de l'indicateur de quenching mesuré et du rapport $RCTD_{exp}$ (Figure 16).

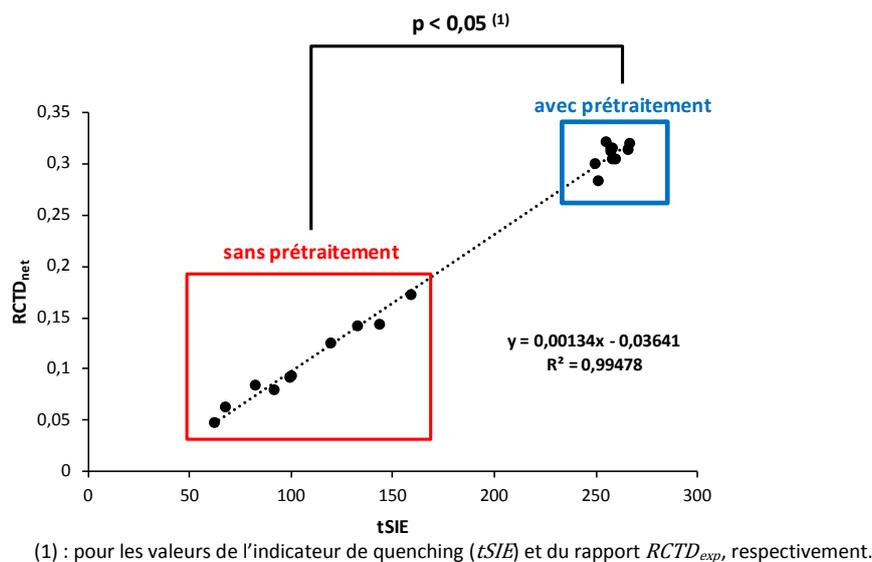


Figure 16 : Indicateur de quenching $tSIE$ et rapport $RCTD_{exp}$ d'échantillons d'urine (n = 10), mesurés avec et sans prétraitement sur charbon actif.

Parallèlement, une relation linéaire entre les valeurs du $RCTD_{exp}$ et du $tSIE$ a pu être estimée (Figure 16). La validité de cette relation empirique est limitée aux caractéristiques du scintillateur mesuré (nature et proportions respectives du liquide scintillant et de la matrice de l'échantillon).

III.1.2 Niveau de quenching des échantillons analysés en routine

Les valeurs mesurées de l'indicateur de quenching $tSIE$ ont été collectées pour un total de 112 échantillons de personnels surveillés appartenant à six séries d'analyse réalisées entre les années 2015 et 2018 incluses. Ces séries concernent six équipages différents de sous-marins nucléaires, des contrôleurs en radioprotection et des techniciens de radiochimie du SPRA, ainsi que des gendarmes de la cellule nationale nucléaire, radiologique, biologique et chimique (C2NRBC). L'ensemble des analyses de radiotoxicologie, dont l'analyse du tritium, prescrites dans le cadre de la surveillance de l'exposition interne aux rayonnements ionisants de ces personnels surveillés, se sont révélées négatives. La description statistique des valeurs de $tSIE$ collectées est donnée dans le tableau VI. Les valeurs du rapport $RCTD_{exp}$ correspondantes, attendues pour ces

mêmes échantillons, sont calculées à l'aide de la formule empirique précédemment déterminée (Figure 16).

Tableau VI : Dispersion des valeurs de l'indicateur de quenching $tSIE$ mesurées en routine ($n = 112$) dans le cadre de l'analyse du tritium urinaire et du rapport $RCTD_{exp}$ calculé correspondant (après prétraitement sur charbon actif)

	$tSIE$ mesuré	$RCTD_{exp}$ calculé
Moyenne	265,69	0,320
Ecart-type	16,11	0,022
Valeur maximale	287,05	0,348
Valeur minimale	194,05	0,224

Du fait de la proportion importante de phase aqueuse (40 %) constituant la source scintillante, les valeurs de $RCTD_{exp}$ attendues pour le tritium sont inférieures à celles rapportées dans la littérature – soit un $RCTD_{exp}$ de l'ordre de 0,44 – pour la même gamme de liquide scintillant (Ultima Gold®) pour l'analyse de sources de référence [60]. Dans ce cadre, le volume de solution aqueuse dans laquelle se trouve le radionucléide d'intérêt est en effet négligeable au regard du volume de liquide scintillant.

III.2 Détermination de l'activité par compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur

III.2.1 Courbe de quenching pour les mesures par compteur à double photomultiplicateur

Les moyennes et les écart-types respectifs des 10 répétitions de mesures du rendement de détection ε et de l'indicateur de quenching ($tSIE$), pour chacune des sources étalons quenchées, sont présentés dans le tableau VII.

Tableau VII : Moyennes et écarts-type expérimentaux (n = 10) des rendements de détection ε et indicateurs de quenching (tSIE) des sources étalons quenchées

Volume cumulé de nitro-méthane (μL)	Indicateur de quenching (tSIE)		Rendement de détection	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
0	277,28	0,49	0,3108	0,0008
10	234,44	0,60	0,2677	0,0005
20	204,72	0,35	0,2334	0,0007
30	181,76	0,63	0,2036	0,0005
40	161,34	0,52	0,1776	0,0004
50	144,05	0,58	0,1526	0,0004
60	128,83	0,37	0,1315	0,0002
70	117,92	0,51	0,1163	0,0003
80	108,36	0,33	0,1018	0,0004
90	99,68	0,50	0,0886	0,0002

L'incertitude-type de l'activité de référence des étalons quenchés est de 1,55 % (somme quadratique de l'incertitude de l'activité de la source d'étalonnage et de la pipette réglable utilisées pour la fabrication des sources étalons quenchées).

A l'aide du programme QUENCH, ces données expérimentales ont permis de déterminer le polynôme ajusté d'ordre 2 définissant la courbe de quenching (équation 38 ci-dessous) et de calculer les rendements de détection ε assortis de leur incertitude, prenant en compte l'incertitude de l'indicateur de quenching (tSIE).

$$\varepsilon = -0,00000152 \times (tSIE)^2 + 0,00183321 \times (tSIE) - 0,07906365 \quad (38)$$

La valeur du $\chi^2_{\text{réduit}}$ pour cet ajustement est 2,445, soit une probabilité Q de rejeter le modèle de façon injustifiée $Q = 0,0355$.

Le tableau ci-dessous donne pour chacune des sources étalons quenchées, les rendements de détection ε et leur incertitude associée, calculés par le programme QUENCH selon l'équation (38) (Tableau VIII).

Tableau VIII : Rendement de détection ε et son incertitude-type associée calculés par le programme QUENCH pour les valeurs de $tSIE$ des sources étalons quenchées

Indicateur de quenching ($tSIE$)	Rendement de détection ε Calculé selon l'équation (38)	Incertitude-type du rendement de détection ε	
		absolue	Relative (%)
277,28	0,3121	0,0050	1,6
234,44	0,2670	0,0042	1,6
204,72	0,2324	0,0036	1,6
181,75	0,2038	0,0032	1,6
161,34	0,1770	0,0028	1,6
144,05	0,1534	0,0024	1,6
128,83	0,1318	0,0021	1,6
117,92	0,1159	0,0018	1,6
108,36	0,1017	0,0016	1,6
99,68	0,0885	0,0015	1,7

La prise en compte, pour le calcul des paramètres du modèle de la courbe de quenching par le programme QUENCH, de l'incertitude associée à l'indicateur de quenching ($tSIE$) permet de la propager sur l'incertitude du rendement de détection ε et évite la sous-estimation de cette dernière [46]. D'autre part, l'optimisation de l'incertitude-type relative du taux de comptage des électrons Compton (\sqrt{N}/N) de 0,25 % pour la détermination de l'indicateur de quenching $tSIE$, contribue à réduire l'incertitude sur ce dernier, ainsi que par propagation, l'incertitude sur le rendement de détection ε calculé. L'incertitude relative du rendement de détection ε est de ce fait relativement constante et peu affectée par le quenching. Enfin, de par l'utilisation d'une source externe, l'incertitude sur le rendement de détection ε n'est pas dépendante de l'activité de l'échantillon analysé.

III.2.2 Analyse des échantillons d'urine d'intercomparisons par compteur à double photomultiplicateur

Les résultats d'analyse des échantillons obtenus avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur sont reportés dans le tableau IX ci-après.

Les indicateurs de performance des résultats obtenus pour les six échantillons d'intercomparisons analysés par compteur à double photomultiplicateur sont conformes. L'écart normalisé En du résultat de l'échantillon IRSN-2017-13 se situe toutefois à la limite de la conformité ; le z-score pour ce même échantillon étant quant à lui conforme. Le résultat de cet échantillon présente en effet un biais plus élevé que les autres échantillons. Dans le cas de l'analyse par compteur à double photomultiplicateur, le biais peut résulter d'une d'erreur aléatoire lors du pipetage de la prise d'essai et/ou d'une erreur systématique due au modèle de la courbe de quenching (biais sur l'activité théorique d'une ou plusieurs sources étalons quenchées, susceptible également d'être induit par une erreur aléatoire lors du pipetage du volume de source de référence nécessaire). Les autres échantillons mesurés, dont le $tSIE$ est du même ordre de grandeur que l'échantillon IRSN-2017-13, présentant des biais inférieurs, cette seconde hypothèse est peu probable. De plus, l'ordre de grandeur de la valeur assignée de cet échantillon étant inférieur, l'incertitude sur le taux de comptage d'une mesure unique peut également expliquer un tel résultat. Notons enfin que biais observé pour l'échantillon IRSN-2017-13 demeure toutefois acceptable au regard des exigences habituellement admises pour les analyses de radiotoxicologie (biais compris entre -25 et $+50$ %) [61]. La justesse des résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons confirme en outre l'efficacité de la restriction de la fenêtre de mesure entre 0 et 18,6 keV pour s'affranchir de l'interférence du ^{40}K .

Les incertitudes élargies ($k = 2$) obtenues pour les activités mesurées (entre 3,2 et 4,2 %) sont inférieures au niveau « optimal » (10 %) des recommandations issues de l'état de l'art établies pour l'analyse du tritium urinaire par C. Guichet et C. Hurtgen [62]. L'incertitude-type sur le rendement de détection ε est le facteur dominant de l'incertitude de la mesure par compteur à double photomultiplicateur. Du fait du protocole expérimental mis en œuvre pour la réalisation de la courbe de quenching, cette incertitude est toutefois relativement faible et constante. Les éléments contribuant à

cette maîtrise de l'incertitude-type sur le rendement de détection sont notamment l'utilisation d'une source externe pour les mesures de l'indicateur de quenching, l'optimisation des temps de comptage pour obtenir une incertitude définie ainsi que la répétition des mesures des sources étalons quenchées. L'incertitude-type du taux de comptage, d'autant plus grande que l'activité mesurée est faible, constitue également un facteur important de l'incertitude élargie de la mesure. L'incertitude-type sur le facteur de correction de la décroissance du tritium ($k_{\text{décroissance}}$) pourrait en revanche être négligée. Cependant, un même échantillon étant mesuré à des temps différents dans le cadre de la comparaison des méthodes de mesure, nous avons choisi de la prendre en compte.

Tableau IX : Compteur à double photomultiplicateur : résultats d'analyse des échantillons d'urine des intercomparaisons IRSN 2017 et PROCORAD 2018

Echantillon d'intercomparaison	Taux de comptage net		tSIE	Rendement de détection calculé		Décroissance du tritium $u(k_{\text{décroissance}})$ absolue (relative)	Activité volumique mesurée et incertitude élargie associée		Valeur assignée et incertitude élargie associée		Biais (%)	Ecart normalisé (E_n)	z-score
	$N_{\text{(net)}}$ (s ⁻¹)	$u(N_{\text{(net)}})$ absolue (s ⁻¹) (relative)		ε	$u(\varepsilon)$ absolue (relative)		A_{vol} (Bq.L ⁻¹)	$U(A_{\text{vol}})$ (k = 2) absolue (Bq.L ⁻¹) (relative)	A_{ass} (Bq.L ⁻¹)	$U(A_{\text{ass}})$ (k = 2) absolue (Bq.L ⁻¹) (relative)			
IRSN-2017-13	1,459	0,019 (1,3 %)	260,68	0,2953	0,0046 (1,6 %)	0,00001 (0,001 %)	542,71	22,14 (4,1 %)	502,1	33,3 (6,6 %)	8,08	1,01	1,08
IRSN-2017-14	4,900	0,030 (0,62 %)	260,94	0,2956	0,0046 (1,6 %)	0,00001 (0,001 %)	2006,63	67,94 (3,4 %)	2007,6	51,5 (2,6 %)	-0,05	0,01	0,02
PROCORAD-2018-B	8,390	0,039 (0,46 %)	262,19	0,2969	0,0047 (1,6 %)	0,000005 (0,0005 %)	3464,24	116,02 (3,4 %)	3560	110 (3,1 %)	-2,69	0,60	0,42
PROCORAD-2018-C	16,815	0,054 (0,32 %)	263,27	0,2980	0,0047 (1,6 %)	0,000005 (0,0005 %)	6994,09	228,85 (3,3 %)	7120	220 (3,1 %)	-1,77	0,40	0,29
PROCORAD-2018-D	11,661	0,045 (0,39 %)	259,87	0,2945	0,0046 (1,6 %)	0,000005 (0,0005 %)	4883,99	159,80 (3,3 %)	4875 ⁽¹⁾	330 (6,8 %)	0,23	0,03	0,03
PROCORAD-2018-E	12,498	0,047 (0,37 %)	265,10	0,2999	0,0047 (1,6 %)	0,000005 (0,0005 %)	5145,98	168,55 (3,3 %)	5340	160 (3,0 %)	-3,63	0,83	0,58

(1) : moyenne robuste

III.3 Détermination de l'activité par la méthode RCTD

III.3.1 Potentiel moyen d'excitation du scintillateur

La détermination de la composition élémentaire globale du scintillateur - soit 40 % de phase aqueuse (filtrat urinaire) et 60 % d'Ultima Gold XR® - a permis de calculer sa densité, son rapport $\langle Z/A \rangle$ moyen et son potentiel moyen d'excitation $\langle I_{mol} \rangle$ selon l'approche de Seltzer et Berger (Tableau X). Ces données seront utilisées pour le calcul du pouvoir d'arrêt des électrons par le programme TDCR07c (selon l'équation 11). Les composants organiques (urée, créatinine, urobiline, etc.) et minéraux (sodium, potassium, calcium, etc.) présents dans le filtrat urinaire n'ont pas été pris en compte pour ces calculs. Leurs concentrations sont en effet très négligeables au regard de la composition en eau et en liquide scintillant du scintillateur.

Le terme porté au dénominateur de la formule semi-empirique de Birks (équation A) est le produit du paramètre de Birks (kB) et du pouvoir d'arrêt des électrons $\left(\frac{dE}{dx}\right)$. La valeur optimale du paramètre kB est déterminée de manière semi-empirique en faisant varier expérimentalement le rendement de détection pour une valeur donnée du pouvoir d'arrêt des électrons, elle-même obtenue par une formule approchée incluant le rapport $\langle Z/A \rangle$ moyen et le potentiel moyen d'excitation $\langle I_{mol} \rangle$ du scintillateur (équation 11). Les incertitudes sur ces deux derniers paramètres se reportent de fait sur l'incertitude du paramètre semi-empirique kB qui sera pris en compte dans le calcul de l'incertitude-type composée de la mesure de la mesure du tritium par scintillation liquide selon la méthode RCTD. Par conséquent, la recherche des valeurs exactes du rapport $\langle Z/A \rangle$ moyen et du potentiel moyen d'excitation $\langle I_{mol} \rangle$ du scintillateur, difficilement accessibles, n'est donc pas nécessaire.

Tableau X : Composition élémentaire, densité, rapport $\langle Z/A \rangle$ moyen et potentiel moyen d'excitation $\langle I_{mol} \rangle$ du scintillateur constitué de 40 % de phase aqueuse et de 60 % d'Ultima Gold XR®

Composition élémentaire (%)							Densité à 20 °C (g/cm ³)	Rapport $\langle Z/A \rangle$ moyen	Potentiel moyen d'excitation $\langle I_{mol} \rangle$ (eV)
C	H	N	O	P	S	Na			
43,92	10,48	0,12	44,64	0,54	0,18	0,12	1,003	0,551248	67,24

Pour un mélange de 40 % d'eau et 60 % d'Ultima Gold XR®, le code d'entrée des matériaux (programme MATERIAL) du code de calcul PENELOPE fournit un potentiel moyen d'excitation $\langle I_{mol} \rangle$ de 66,37 eV. Cette valeur confirme, au regard des incertitudes précédemment évoquées, la valeur calculée manuellement selon la méthodologie de Seltzer et Berger. Plus facilement accessible par les laboratoires de routine susceptibles de mettre en œuvre la méthode présentée dans le présent mémoire, nous retenons la valeur obtenue selon la méthodologie de Seltzer et Berger pour la suite des calculs, soit un potentiel moyen d'excitation du scintillateur $\langle I_{mol} \rangle$ de 67,24 eV (Tableau X).

III.3.2 Optimisation de la valeur du paramètre semi-empirique de Birks k_B

Les résultats présentés dans la suite du présent mémoire ont été obtenus en considérant « symétriques » les photomultiplicateurs de l'HIDEX 300 SL™ utilisé. En effet, compte-tenu de l'impossibilité d'accéder au taux de comptage des coïncidences doubles (AB, BC et CA), l'asymétrie des photomultiplicateurs n'a pas pu être évaluée. La détermination des rapports T/AB, T/CA et T/BC aurait en effet permis, avec l'option 4 du programme TDCR07c, de déterminer le rendement quantique relatif de chacun des photomultiplicateurs et de prendre en compte leur asymétrie dans les calculs de la méthode RCTD avec l'algorithme de minimisation du Downhill Simplex (équation 9) [11].

III.3.2.1 Altération du rendement à l'aide des filtres gris

Les valeurs de $RCTD_{exp}$ ont été calculées à partir des mesures de la source scintillante K1 (décrite au paragraphe II.8.3.1) pour chacun des dix niveaux d'altération du rendement de détection : en l'absence de filtre, puis, avec les filtres gris imprimés de densité optique croissante, allant, par pas de 10, du code informatique RVB 170 à 250 (où $R = V = B$). Le programme TDCR07c (paramétré avec les caractéristiques du scintillateur : densité, le rapport $\langle Z/A \rangle$ moyen et le potentiel moyen d'excitation ($\langle I_{mol} \rangle$)) permet de calculer, à partir du rapport expérimental $RCTD_{exp}$, le rendement des coïncidences doubles ε_D utilisé pour déterminer l'activité (A) de la source K1 dans chacune des conditions d'altération et pour chaque valeur de kB testée. Les résultats ainsi obtenus permettent de calculer les pentes des droites représentant l'activité (A) en fonction de $RCTD_{exp}$: $A = f(RCTD_{exp})$ pour chacune de ces valeurs (annexe 1). Le graphique de la figure 17 représente les fonctions $RCTD_{exp} : A = f(RCTD_{exp})$ pour une sélection de trois valeurs de kB (0,001, 0,007 et 0,0015 cm.MeV⁻¹) parmi les 15 valeurs qui ont été testées au total.

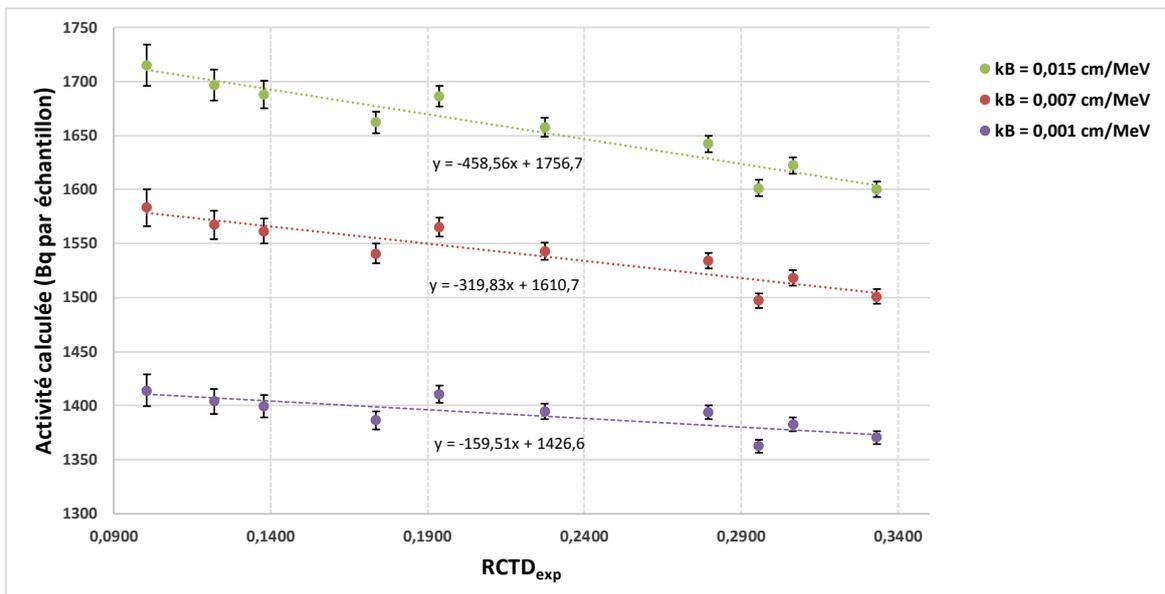


Figure 17 : Altération du rendement de détection à l'aide de filtres gris : activités A calculées de la source scintillante K1 (Bq par échantillon) et incertitude-type composée $u_c(A)$ associée, en fonction du rapport $RCTD_{exp}$ et pour différentes valeurs de kB testées.

Les incertitudes-type composées $u_c(A)$ des activités calculées dans cette expérience (annexe 1) et reportées figure 17, comprennent l'incertitude sur le taux de comptage net des coïncidences doubles $u(N_D)$, le rendement de détection des coïncidences doubles $u(\varepsilon_D)$, l'incertitude sur l'asymétrie des photomultiplicateurs $u(sym)$ et la correction de décroissance $u(k_{décroissance})$. Les calculs étant réalisés pour une valeur de kB constante, l'incertitude sur ce paramètre n'est pas prise en compte à ce stade. De même, s'agissant d'une même source scintillante mesurée dans différentes conditions d'altération de rendement de détection, les incertitudes sur le rendement de préparation de l'échantillon et la prise d'essai ne sont pas incluses.

Les pentes ($A = f(RCTD_{exp})$) obtenues ne présentant pas de minimum (en valeur absolue) avec changement de signe à l'intérieur de l'intervalle des valeurs de kB initialement testées (0,007 à 0,015 cm.MeV⁻¹), la démarche empirique a été poursuivie pour les valeurs comprises entre 0,001 et 0,006 cm.MeV⁻¹ inclus. Dans cette gamme de valeurs de kB , inférieures à celles habituellement rapportées dans la littérature [4], [56], les valeurs des pentes des droites $A = f(RCTD_{exp})$ n'ont pas non plus permis de conclure à une valeur optimale de kB (Figure 17 et annexe 1). Les calculs n'ont pas été poursuivis en deçà de 0,001 cm.MeV⁻¹.

L'impossibilité de définir une valeur de kB optimale, y compris dans une gamme de valeurs très inférieures à celles décrites dans la littérature, peut résulter d'un réglage inadéquat des seuils de discriminateurs et/ou l'asymétrie des photomultiplicateurs. Ces paramètres n'étant pas accessibles par l'utilisateur de l'HIDEX 300 SL™, il ne nous a pas été possible de les vérifier. Notons toutefois qu'ils sont contrôlés et, le cas échéant, ajustés lors de chacune des maintenances préventives annuelles réalisées par l'ingénieur de maintenance de la société ScienceTec®. Celle-ci a été effectuée moins de deux mois avant les mesures ici présentées.

D'autre part, pour des sources scintillantes présentant un faible rapport $RCTD_{exp}$, dans le cas de l'utilisation de filtres gris de densité optique élevée ou d'une forte concentration d'agent chimique quenchant, P. Cassette *et al.* ont mis en évidence une divergence du modèle RCTD [23]. En effet, dans ces conditions, l'altération du rendement

de détection est telle que le nombre moyen de photons détectés par le photomultiplicateur est proche, voire inférieur, à 1. L'hypothèse de probabilité non-nulle de détecter un photon n'est ainsi plus systématiquement vérifiée et le modèle RCTD ne peut plus être appliqué. En outre, le faible nombre de photons émis rend d'une manière générale le modèle imprécis : la distribution statistique du nombre de photoélectrons produits par un photomultiplicateur ne pouvant plus être considérée comme poissonienne [3], [23]. Dans le cadre d'expériences d'altération du rendement de détection rapportées dans la littérature, cette divergence du modèle RCTD se traduit par une rupture du caractère linéaire de la fonction $A = f(RCTD_{exp})$ en deçà d'une certaine valeur de $RCTD_{exp}$ [23]. Bien que la représentation graphique de nos résultats expérimentaux ne permette pas d'objectiver un tel décrochement, la divergence du modèle, du fait de la non vérification de l'hypothèse de probabilité non-nulle de détecter un photon, est probablement en cause dans l'impossibilité de conclure à une valeur optimale de kB à partir des données expérimentales obtenues. De plus, une augmentation de l'incertitude-type composée $u_c(A)$ de l'activité calculée est constatée pour les valeurs du rapport $RCTD_{exp}$ inférieures à 0,19. L'incertitude sur le facteur de correction de la décroissance du tritium étant négligeable ($< 0,002\%$) et l'incertitude sur le taux de comptage net des coïncidences doubles $u(N_D)$ étant fixée à 0,1 % par nos conditions opératoires, l'augmentation de l'incertitude du taux de comptage des coïncidences triples, du fait de l'utilisation de filtres gris de densité optique croissante, est à l'origine de l'augmentation de l'incertitude-type composée $u_c(A)$ par propagation sur l'incertitude sur le rapport $RCTD_{exp}$ puis sur l'incertitude du rendement de détection des coïncidences doubles $u(\varepsilon_D)$. Le recalcul des fonctions $A = f(RCTD_{exp})$, en excluant les valeurs de $RCTD_{exp}$ inférieures à 0,19 (correspondant aux filtres de RVB ≥ 210 et à l'absence de filtre), n'a toutefois pas permis de conclure à une valeur optimale de kB parmi les valeurs testées (annexe 1). A ce stade, l'impossibilité de définir la valeur optimale de kB par la minimisation de la pente des droites $A = f(RCTD_{exp})$ ne peut être formellement attribuée à un défaut de réglage des seuils de discriminateurs et/ou à l'asymétrie des photomultiplicateurs, ou encore à la divergence du modèle RCTD du fait de la densité optique trop élevée des filtres gris employés. Cette dernière pouvant du reste être le résultat de la couleur du filtre (valeurs des paramètres RVB) mais également

de l'épaisseur de la couche d'encre déposée par l'imprimante. Devant les difficultés à réaliser des filtres gris de densités optiques plus adaptées, ces premiers résultats nous ont amenés à envisager l'utilisation d'un agent quenchant pour l'altération du rendement de détection.

III.3.2.2 Altération du rendement à l'aide d'un agent quenchant

Comme pour les filtres gris, les valeurs de $RCTD_{exp}$ ont été calculées à partir des mesures de la source scintillante K2 (décrite au paragraphe II.8.3.1) pour chacun des dix niveaux d'altération du rendement de détection : en l'absence d'ajout de nitrométhane, puis pour des ajouts successifs de 2,5 μL . Le pas des volumes de nitrométhane ajoutés a été choisi de manière à ne pas atteindre des valeurs de $RCTD_{exp}$ trop basses, pour lesquelles le modèle RCTD est susceptible de diverger et donc de perturber ainsi la détermination de la valeur optimale de kB selon l'approche de l'altération du rendement de détection. Deux essais préalables avec des volumes d'ajouts supérieurs (15 et 10 μL) avaient en effet conduit à des résultats similaires à ceux obtenus avec les filtres gris. Les valeurs de $RCTD_{exp}$ obtenues avec les 10 ajouts de 2,5 μL de nitrométhane restent néanmoins compatibles avec la gamme des valeurs attendues pour les échantillons analysés en routine (Tableau VI).

Pour chaque valeur de kB testée, les pentes des droites $A = f(RCTD_{exp})$, représentant l'activité déterminée selon la méthode RCTD en fonction de la valeur du rapport $RCTD_{exp}$, sont calculées. Les pentes obtenues ne présentant pas de minimum (en valeur absolue) avec changement de signe à l'intérieur de l'intervalle des valeurs de kB initialement testées (0,007 à 0,015 cm.MeV^{-1}), les tests ont été poursuivis pour les valeurs comprises entre 0,001 et 0,006 cm.MeV^{-1} (Figure 18 et annexe 2).

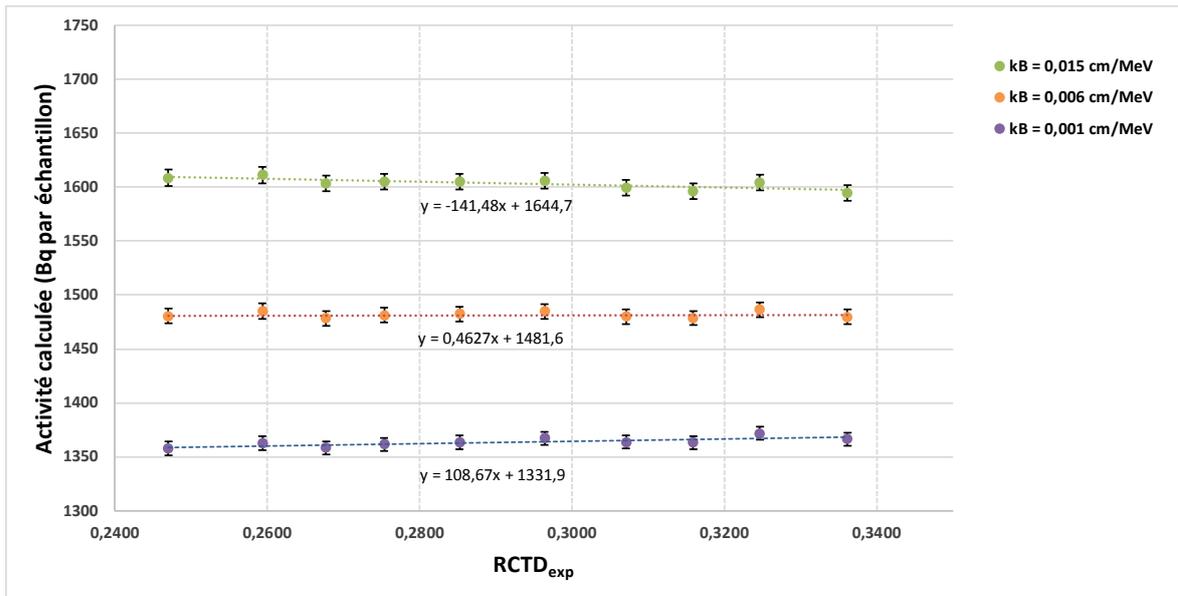


Figure 18 : Altération du rendement de détection par agent quenchant (nitrométhane) : activités A calculées de la source scintillante K2 (Bq par échantillon) et incertitude-type composée $u_c(A)$ associée, en fonction du rapport $RCTD_{exp}$ et pour différentes valeurs de kB testées.

La valeur minimale (en valeur absolue) et le changement de signe de la pente sur l'intervalle étudié permettent de définir la valeur optimale de $kB = 0,006 \text{ cm.MeV}^{-1}$ pour le mélange scintillant étudié. Afin d'augmenter la précision de cette valeur et de définir une éventuelle décimale supplémentaire, les calculs ont été réitérés sur un intervalle de valeurs de kB compris entre $0,0050$ à $0,0070 \text{ cm.MeV}^{-1}$ (pas de $0,0001 \text{ cm.MeV}^{-1}$). Ces calculs complémentaires précisent la valeur optimale de $kB = 0,0060 \text{ cm.MeV}^{-1}$.

Cette valeur relativement faible de kB est rarement rapportée dans la littérature [4], [56]. Hormis les incertitudes sur le réglage des seuils des discriminateurs et l'asymétrie des photomultiplicateurs, cette valeur basse pourrait s'expliquer par la composition du scintillateur dont la forte proportion d'eau augmente le potentiel moyen d'excitation. Le potentiel moyen d'excitation du scintillateur étudié (40 % de phase aqueuse et de 60 % d'Ultima Gold XR®) a en effet été évalué à $67,24 \text{ eV}$, alors que celui de l'Ultima Gold® pur, par exemple, est de $64,6 \text{ eV}$ (donnée extraite du logiciel TDCR07c [11, p. 07]).

III.3.3 Confirmation de la valeur optimale de kB

III.3.3.1 Détermination des activités de référence par le LNHB

Des mesures préliminaires des sources scintillantes A à E ont mis en évidence des rendements de détection relativement faibles (de l'ordre de 26 %) avec l'appareil « RCTD1 », du fait de la proportion importante de phase aqueuse du mélange scintillant étudié. La méthode des filtres gris, classiquement mise en œuvre pour les mesures primaires, n'a donc pu être appliquée. En effet, à cause de la densité optique élevée des filtres en gélatine, l'altération du rendement de détection est telle que le nombre moyen de photons détecté par photomultiplicateur est proche voire inférieur à 1. Dans le cas des sources scintillantes mesurées dans cette expérience, l'utilisation d'un filtre présentant une absorption de 20 %, abaisse le rendement de détection à 11 % environ. L'hypothèse de la probabilité non-nulle de détection d'un photon par les photomultiplicateurs n'est donc plus systématiquement vérifiée et le modèle RCTD n'est plus applicable [23]. Les faibles valeurs de rapport expérimental des taux de comptage nets des coïncidences triples à doubles $RCTD_{exp}$ attendus dans ces conditions ont donc justifié le recours à la technique d'ajout dosé à l'aide d'une source de tritium de référence pour déterminer l'activité de référence des sources étudiées.

Les activités de référence ainsi mesurées par le LNHB pour les cinq sources scintillantes A à E constituées pour la confirmation de la valeur optimale de kB sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau XI : Activités de référence déterminées par le LNHB pour les cinq sources scintillantes A à E constituées pour la confirmation de la valeur optimale du kB

Source	Activité (Bq) ⁽¹⁾	Incertitude-type	
		absolue (Bq)	relative (%)
A	1435	12	0,82
B	1457	13	0,87
C	1432	12	0,87
D	1474	12	0,83
E	1459	12	0,82

(1) : au 9 juin 2018 - 12h00 UTC

III.3.3.2 Mesures des sources sur l'HIDEX 300 SL™ et confirmation de kB

Les rapports $RCTD_{exp}$ ont été déterminés pour chacune des sources scintillantes A à E mesurées sur HIDEX 300 SL™. A l'aide du programme TDCR07c, le rendement de détection ε_D pour les différentes valeurs de kB étudiées, puis les activités correspondantes ont été obtenus pour chacune des sources. Les biais, par rapport aux valeurs de référence déterminées par le LNHB, ont ensuite été calculés pour les différentes valeurs de kB testées. Compte-tenu de la valeur de kB obtenue précédemment, la gamme des valeurs de kB testées a été étendue de 0,001 à 0,015 cm.MeV⁻¹. Seules les données obtenues pour les valeurs de kB pour lesquelles le biais de l'activité mesurée est minimal pour l'une des sources sont présentées dans le tableau XII.

Tableau XII : Rendement de détection ε_D et activités des sources scintillantes A à E mesurées sur HIDEX 300 SL™. Biais par rapport aux valeurs de référence déterminées par le LNHB.

Sources	Taux de comptage net (s ⁻¹)			$RCTD_{exp}$	$kB = 0,004 \text{ cm.MeV}^{-1}$			$kB = 0,005 \text{ cm.MeV}^{-1}$			$kB = 0,006 \text{ cm.MeV}^{-1}$		
	Doubles	Triples			Rendement de détection	Activité calculée	Biais ⁽¹⁾	Rendement de détection	Activité calculée	Biais ⁽¹⁾	Rendement de détection	Activité calculée	Biais ⁽¹⁾
	N_D	N_T			ε_D calculé	(Bq)	(%)	ε_D calculé	(Bq)	(%)	ε_D calculé	(Bq)	(%)
A	516,74	170,41	0,3298	0,3600	1435	0,03	0,3550	1455	1,37	0,3507	1473	2,62	
B	518,68	171,16	0,3300	0,3602	1439	1,23	0,3553	1459	0,13	0,3509	1477	1,39	
C	520,82	172,18	0,3306	0,3609	1442	0,71	0,3560	1462	2,10	0,3516	1480	3,38	
D	521,77	172,77	0,3311	0,3616	1442	2,17	0,3566	1462	0,80	0,3522	1481	0,44	
E	521,67	172,89	0,3314	0,3619	1441	1,26	0,3570	1460	0,09	0,3526	1479	1,34	

(1) : biais calculés par rapport à la valeur de référence déterminée par le LNHB. Les biais minima sont matérialisés par une case colorée en bleu.

Les biais minima sont observés pour des valeurs de kB comprises entre 0,004 et 0,006 cm.MeV⁻¹. L'ordre de grandeur du kB optimal, inférieur aux valeurs habituellement observées, est ainsi confirmé. La dispersion des biais minima sur une gamme de plusieurs valeurs de kB peut être attribuée aux incertitudes des mesures réalisées selon la méthode RCTD avec l'HIDEX 300 SL™. Cette dispersion illustre également l'incertitude sur la valeur du kB du fait notamment de son caractère empirique.

Indépendante de l'activité de référence de la source utilisée et de son incertitude associée, la méthode de l'altération du rendement de détection demeure la méthode de référence pour la détermination du paramètre kB . La valeur optimale précédemment déterminée par ajouts d'un agent quenchant (paragraphe III.3.2.2), soit $kB = 0,006 \text{ cm.MeV}^{-1}$, est donc retenue pour la suite de nos travaux.

Les résultats obtenus dans le cadre des mesures de confirmation de la valeur optimale de kB (Tableau XII) permettent d'autre part de définir les valeurs des bornes de l'intervalle des valeurs possibles de kB , soit respectivement $a_- = 0,004 \text{ cm.MeV}^{-1}$ et $a_+ = 0,006 \text{ cm.MeV}^{-1}$ qui seront utilisées pour le calcul de l'incertitude-type $u(kB)$ selon l'équation (32).

La confirmation de la valeur du kB à l'aide de sources de référence raccordées qui vient d'être décrite n'est pas indispensable pour l'application de la méthode RCTD. Nous y avons eu recours pour valider le kB obtenu pour le mélange scintillant mis en œuvre, dont la valeur est inférieure à celles habituellement rencontrées. En routine, les résultats des échantillons de contrôle interne de qualité, accompagnant chaque série d'analyse, seraient à même de mettre en évidence une valeur du kB erronée, quel qu'en soit l'origine. De même, l'évaluation de l'incertitude-type $u(kB)$, pour laquelle les résultats de l'étape de confirmation ont été exploités, pourrait faire appel au même type d'échantillons.

III.3.4 Analyse des échantillons d'urine d'intercomparaisons par la méthode RCTD

Les résultats d'analyse des échantillons obtenus par la méthode RCTD (activité volumique assortie de son incertitude élargie) sont reportés dans le tableau XIII ci-après.

Tableau XIII : Méthode RCTD : résultats d'analyse des échantillons d'urine des intercomparisons IRSN 2017 et PROCORAD 2018

Echantillon d'intercomparaison	Taux de comptage net des coïncidences doubles		Rapport expérimental RCTD _{exp}		Rendement de détection calculé		Paramètre kB <i>u(kB)</i> absolue (Bq.L ⁻¹) (relative)	Décroissance du tritium <i>u(k_{décroissance})</i> absolue (relative)	Activité volumique mesurée et incertitude élargie associée		Valeur assignée et incertitude élargie associée		Biais (%)	Ecart normalisé (<i>E_n</i>)	z-score
	<i>N_{D(net)}</i> (s ⁻¹)	<i>u(N_{D(net)})</i> absolue (s ⁻¹) (relative)	<i>RCTD_{exp}</i>	<i>u(RCTD_{exp})</i> ⁽¹⁾ absolue (relative)	<i>ε_D</i>	<i>u(ε_D)</i> absolue (relative)			<i>A_{vol}</i> (Bq.L ⁻¹)	<i>U(A_{vol})</i> (k = 2) absolue (Bq.L ⁻¹) (relative)	<i>A_{ass}</i> (Bq.L ⁻¹)	<i>U(A_{ass})</i> (k = 2) absolue (Bq.L ⁻¹) (relative)			
IRSN-2017-13	1,455	0,022 (1,5 %)	0,3299	0,0099 (3,0 %)	0,3509	0,0120 (3,4 %)	3,86 (0,74 %)	0,00002 (0,002 %)	522,74	40,43 (7,7 %)	502,1	33,3 (6,6 %)	4,10	0,39	0,52
IRSN-2017-14	5,539	0,034 (0,62 %)	0,3239	0,0040 (1,2 %)	0,3437	0,0049 (1,4 %)	15,32 (0,75 %)	0,00002 (0,002 %)	2031,88	72,83 (3,6 %)	2007,6	51,5 (2,6 %)	1,21	0,27	0,38
PROCORAD-2018-B	9,914	0,044 (0,44 %)	0,3385	0,0030 (0,87 %)	0,3609	0,0036 (0,99 %)	25,54 (0,74 %)	0,00001 (0,001 %)	3449,22	96,88 (2,8 %)	3560	110 (3,1 %)	-3,11	0,76	0,49
PROCORAD-2018-C	20,047	0,060 (0,30 %)	0,3368	0,0020 (0,60 %)	0,3588	0,0024 (0,68 %)	52,24 (0,75 %)	0,00001 (0,001 %)	7015,16	162,70 (2,3 %)	7120	220 (3,1 %)	-1,47	0,38	0,24
PROCORAD-2018-D	13,809	0,051 (0,37 %)	0,3356	0,0024 (0,73 %)	0,3575	0,0030 (0,83 %)	35,87 (0,74 %)	0,00001 (0,001 %)	4849,95	123,17 (2,5 %)	4874 ⁽²⁾	330 (6,8 %)	-0,49	0,07	0,07
PROCORAD-2018-E	14,912	0,052 (0,35 %)	0,3383	0,0024 (0,70 %)	0,3606	0,0029 (0,79 %)	38,47 (0,74 %)	0,00001 (0,001 %)	5192,20	128,99 (2,5 %)	5340	160 (3,0 %)	-2,77	0,72	0,44

(1) : propagée sur *u(ε_D)*

(2) : moyenne robuste

Les indicateurs de performance des résultats obtenus pour les six échantillons d'intercomparaisons analysés par la méthode RCTD sont conformes. Le prétraitement des échantillons sur charbon actif permet d'obtenir des valeurs de $RTCD_{exp}$ supérieures à la zone de divergence supposée du modèle RCTD et de garantir ainsi les conditions d'application du modèle, quel que soit le niveau de quenching de l'échantillon d'urine analysé. De plus, le prétraitement contribue à obtenir des rendements de détection plus élevés : il diminue ainsi la limite de détection (LD) et les incertitudes de la méthode. L'hypothèse de symétrie des photomultiplicateurs, prise par défaut du fait de l'impossibilité d'évaluer une éventuelle asymétrie sur l'HIDEX 300 SL™, ne semble pas affecter la justesse des résultats ici obtenus. Notons d'autre part que l'utilisation du rapport $RTCD_{exp}$, à la place du rendement de détection des coïncidences doubles ε_D déterminé par la méthode RCTD, tel que le recommande le constructeur (équation 16), introduirait un biais additionnel compris entre - 6 et -7 % sur les activités calculées qui altérerait significativement l'exactitude de la mesure. S'agissant de l'échantillon IRSN-2017-13, le biais est inférieur à celui observé avec la mesure par compteur à double photomultiplicateur, mais demeure plus élevé que celui des autres échantillons : une erreur due au pipetage de la prise d'essai ou l'incertitude sur le taux de comptage de la mesure de cet échantillon d'activité inférieure sont vraisemblablement en cause.

Les incertitudes élargies ($k = 2$) obtenues pour les activités mesurées (entre 3 et 6,7 %) sont inférieures au niveau « optimal » (10 %) des valeurs d'incertitudes recommandées par C. Guichet et C. Hurtgen [62]. Pour les échantillons mesurés d'activité inférieure ou égale à 2000 Bq.L⁻¹ (IRSN-2017-13 et 14), l'incertitude élargie des mesures réalisées avec la méthode RCTD est supérieure à celle des mesures sur compteur à double photomultiplicateur. La contribution de l'incertitude-type du rendement de détection des coïncidences doubles ε_D pour ces niveaux d'activité est en effet plus élevée. Celle-ci résulte de la propagation de l'incertitude-type du rapport expérimental du taux de comptage des coïncidences triples à doubles de l'échantillon. Elle est par conséquent fonction de l'incertitude sur ces taux de comptage qui, pour les comptages en temps constant, est d'autant plus élevée que les taux de comptage sont faibles. En revanche, pour les échantillons d'activité supérieure à 2000 Bq.L⁻¹, les incertitudes élargies des mesures réalisées avec la méthode RCTD deviennent inférieures à celle des mesures sur

compteur à double photomultiplicateur. Pour ce qui concerne les autres sources d'incertitudes spécifiques de la méthode RCTD, l'incertitude-type du paramètre semi-empirique kB est estimée à 0,75 % environ. Cette valeur est compatible avec l'ordre de grandeur des valeurs observées dans la littérature [56]. Peu affectée par le niveau d'activité de l'échantillon mesuré, l'incertitude-type du paramètre semi-empirique kB constitue une composante importante de l'incertitude élargie du résultat. L'incertitude-type relative due à l'asymétrie des photomultiplicateurs a été estimée à 0,38 % à partir de données bibliographiques, faute de pouvoir accéder sur l'HIDEX 300 SL™ aux données nécessaires à son calcul. Elle semble néanmoins être surestimée au regard des incertitudes-type rapportées pour l'analyse du tritium par les laboratoires nationaux de métrologie, généralement inférieures à 0,1 % [56].

III.4 Comparaison des performances des deux types de compteurs : analyse d'échantillons urinaires issus d'intercomparaisons

III.4.1 Comparaison des résultats d'analyse et de leur incertitude associée aux valeurs assignées

Les résultats d'analyse des échantillons obtenus avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD ont été respectivement présentés dans les tableaux IX et XIII et discutés dans les paragraphes correspondants. Les figures 19 à 24 ci-après comparent les résultats obtenus par les deux méthodes et leur incertitude élargie associée ($k = 2$) par rapport à la valeur assignée. Hormis l'échantillon IRSN-2017-13, les biais de chacune des méthodes par rapport aux valeurs assignées sont du même ordre de grandeur.

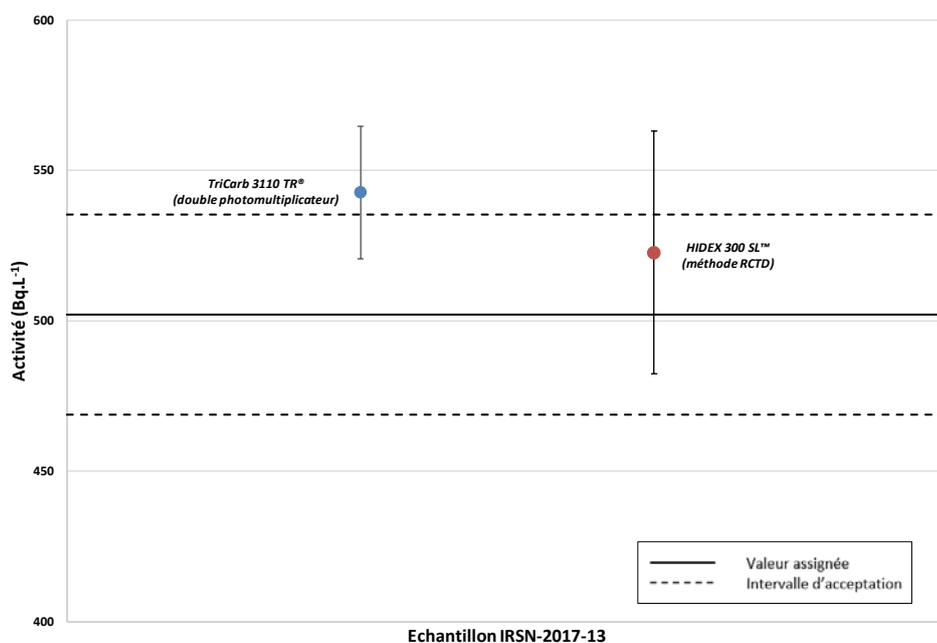


Figure 19 : Résultats obtenus pour l'échantillon 13 de l'intercomparaison IRSN 2017 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)

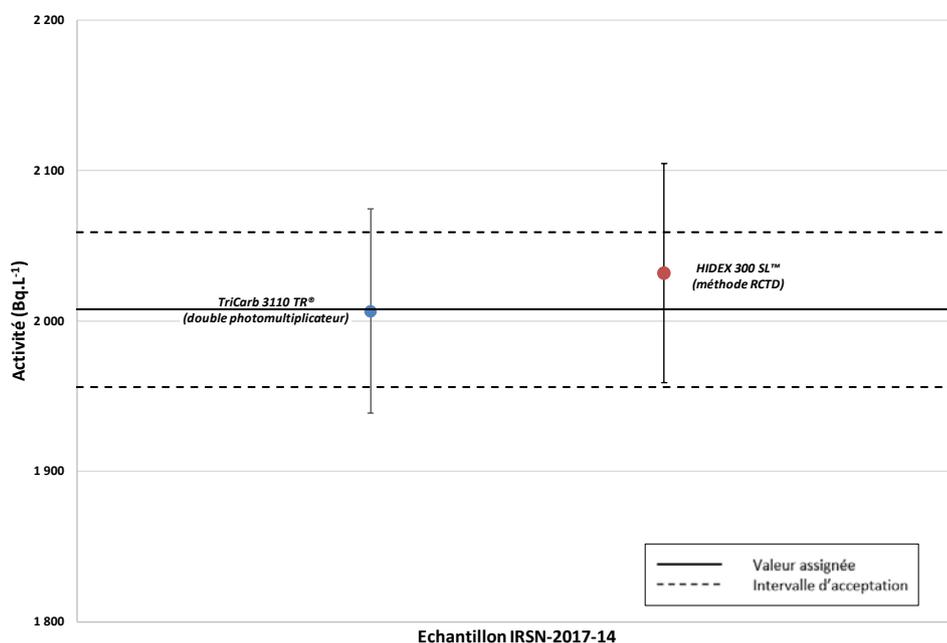


Figure 20 : Résultats obtenus pour l'échantillon 14 de l'intercomparaison IRSN 2017 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)

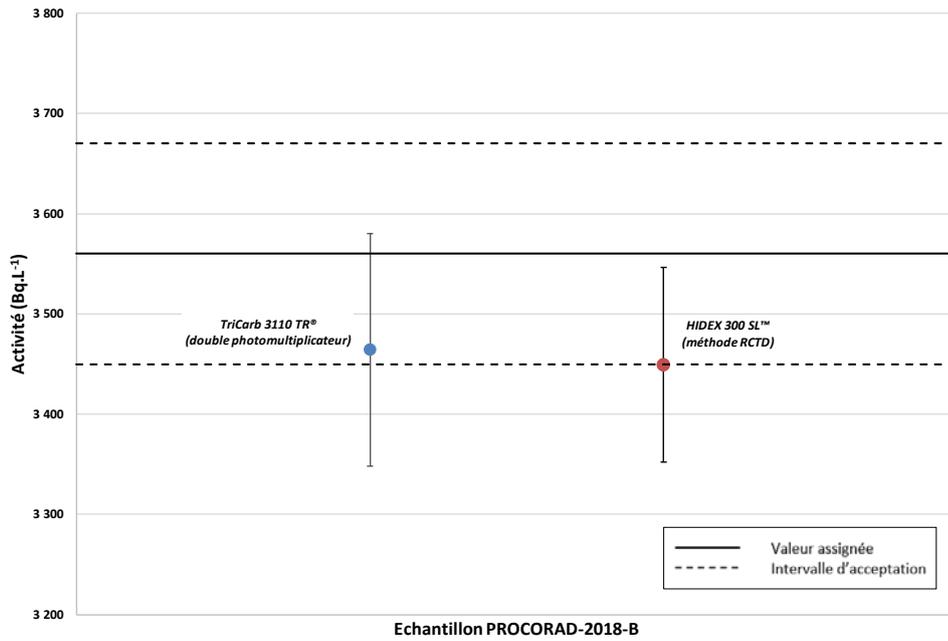


Figure 21 : Résultats obtenus pour l'échantillon B de l'intercomparaison PROCORAD 2018 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)

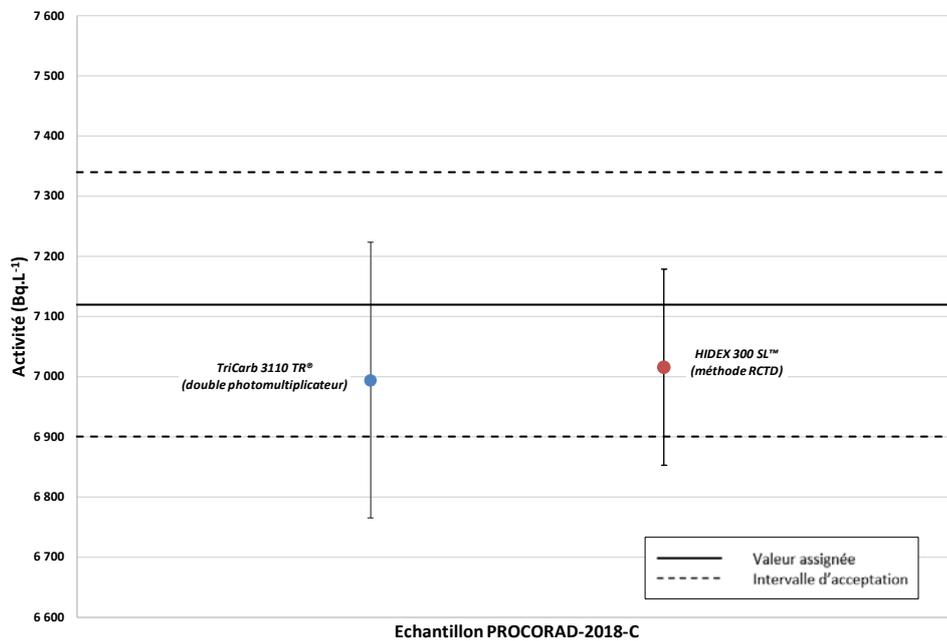


Figure 22 : Résultats obtenus pour l'échantillon C de l'intercomparaison PROCORAD 2018 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)

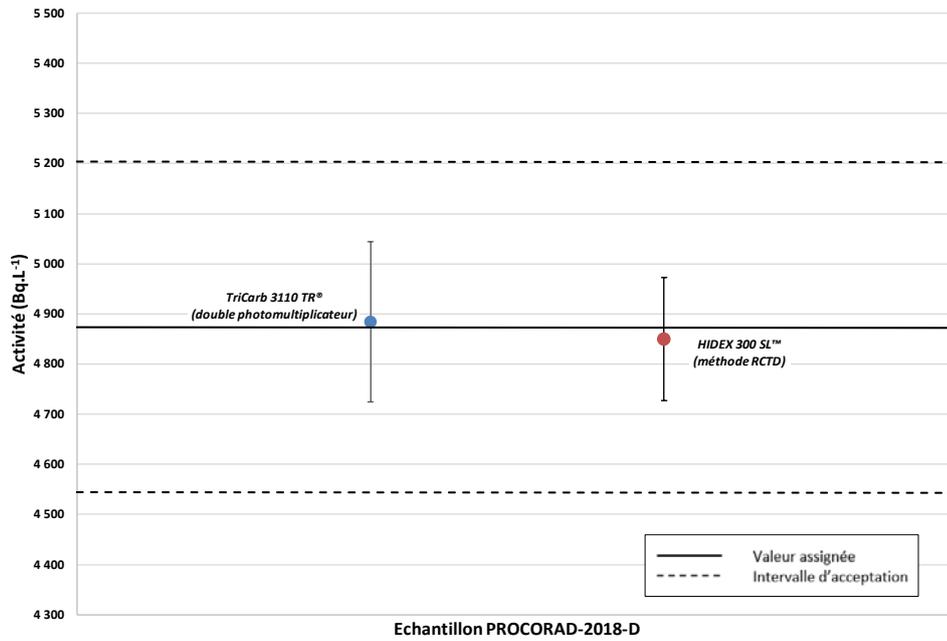


Figure 23 : Résultats obtenus pour l'échantillon D de l'intercomparaison PROCORAD 2018 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)

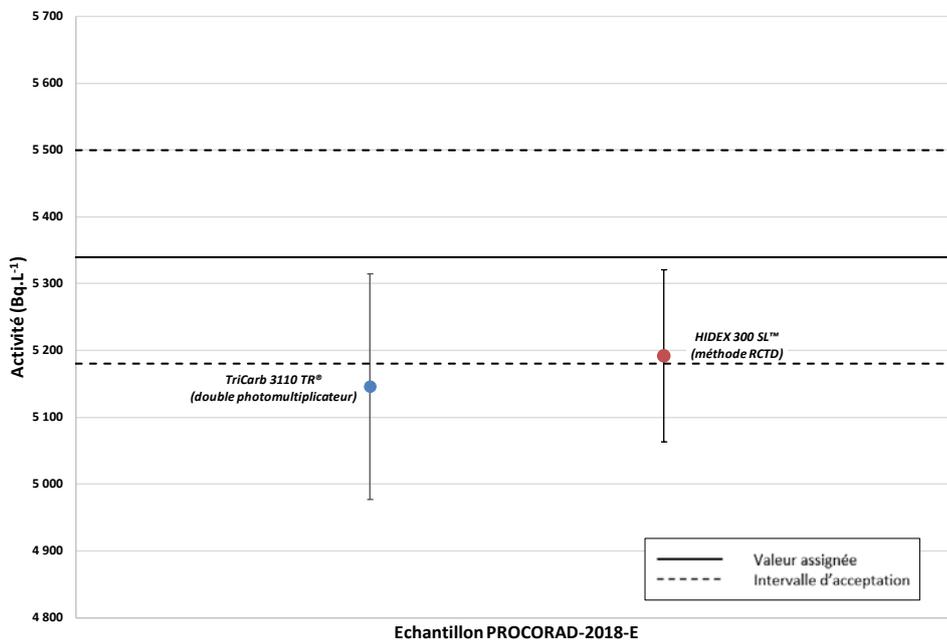


Figure 24 : Résultats obtenus pour l'échantillon E de l'intercomparaison PROCORAD 2018 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)

III.4.2 Comparaison des limites de détection

Les calculs des limites de détection obtenues pour la mesure par compteur à double photomultiplicateur et pour la méthode RCTD sont respectivement présentés dans les tableaux XIV et XV.

Tableau XIV : Limites de détection obtenues avec la mesure par compteur à double photomultiplicateur

Intercomparaison	Taux de comptage du blanc	tSIE	Rendement de détection calculé		Décroissance du tritium	Seuil de décision	Limite de détection
	$N_{(blanc)}$ (s^{-1})		ε	$u(\varepsilon)$ absolue (relative)	$u(k_{décroissance})$ absolue (relative)		
IRSN-2017	0,185	263,39	0,2981	0,0047 (1,6 %)	0,00001 (0,001 %)	5,47	11,14
PROCORAD-2018	0,182	264,41	0,2991	0,0047 (1,6 %)	0,000005 (0,0005 %)	5,39	10,97

Tableau XV : Limites de détection obtenues par la méthode RCTD

Intercomparaison	Taux de comptage des coïncidences doubles du blanc	Rapport expérimental RCTD _{exp}		Rendement de détection calculé		Paramètre kB	Décroissance du tritium	Seuil de décision	Limite de détection
	$N_{D(blanc)}$ (s^{-1})	$RCTD_{exp}$	$u(RCTD_{exp})^{(1)}$ absolue (relative)	ε_D	$u(\varepsilon_D)$ absolue (relative)	$u(kB)$ absolue (Bq.L $^{-1}$) (relative)	$u(k_{décroissance})$ absolue (relative)	SD (s^{-1})	LD (Bq.L $^{-1}$)
IRSN 2017	0,813	0,2717	0,0310 (11 %)	0,2807	0,0376 (13 %)	0,023 (0,79 %)	0,00002 (0,002 %)	12,20	25,87
PROCORAD 2018	0,813	0,2921	0,0301 (10 %)	0,3057	0,0366 (12 %)	0,021 (0,77 %)	0,00001 (0,001 %)	11,20	23,51

(1) : propagée sur $u(\varepsilon_D)$

Les limites de détection obtenues par la méthode RCTD sont supérieures à celles obtenues à l'aide du compteur à double photomultiplicateur. Cette différence provient essentiellement des performances intrinsèques de chacun des compteurs (épaisseur du blindage de la chambre de mesure, caractéristiques des photomultiplicateurs, qualité des

composants électronique). Les taux de comptage des blancs réactifs mesurés sont en effet plus élevés avec le compteur à triples coïncidences HIDEX 300 SL™. La prise en compte des incertitudes spécifiques de la méthode RCTD (asymétrie des photomultiplicateurs et paramètre semi-empirique $k\beta$) dans le calcul de la LD (équation 36) contribue également à majorer la LD de la méthode RCTD. Enfin, pour les faibles taux de comptage, tels que la mesure du blanc réactif, l'incertitude-type sur les rendements de détection des coïncidences doubles ε_D de la méthode RCTD est plus élevée que celle du rendement de détection ε obtenu par l'intermédiaire de la source externe et de la courbe de quenching avec le compteur à double photomultiplicateur.

Les limites de détection des deux techniques étudiées demeurent toutefois inférieures aux valeurs recommandées pour la surveillance de l'exposition interne des travailleurs exposés au tritium par le guide de bonne pratique de la société française de médecine du travail (SFMT) ou par la publication 78 de la Commission internationale de protection radiologique (CIPR 78 : « Surveillance individuelle de l'exposition interne des travailleurs »), soit, respectivement 50 et 100 Bq.L⁻¹ [39], [40].

Conclusion

La méthode RCTD utilise des compteurs à scintillation liquide spécifiques, équipés de trois photomultiplicateurs. Le modèle dont elle découle repose sur trois hypothèses fondamentales concernant la statistique du nombre de photons lumineux émis, la probabilité de détection d'un photon par les photomultiplicateurs et la non-linéarité de l'émission de lumière par le scintillateur. A partir du rapport du nombre de coïncidences triples à celui des coïncidences doubles ($RCTD_{exp}$), le rendement de détection caractéristique d'un échantillon inconnu peut être calculé et son activité déterminée sans étalonnage préalable. Indicateur de la quantité de lumière émise par le mélange scintillant, le rapport $RCTD_{exp}$ prend ainsi en compte l'ensemble des phénomènes de quenching susceptibles d'affecter la mesure de l'échantillon, qu'il s'agisse de quenching chimique, de couleur ou d'ionisation.

Nos travaux ont évalué les performances de la méthode RCTD pour l'analyse du tritium urinaire à l'aide d'un compteur à triples coïncidences HIDEX 300 SL™, développé par la société HIDEX pour l'usage des laboratoires de routine. Notre protocole inclut un prétraitement de l'échantillon d'urine sur charbon actif qui, en réduisant une part importante du quenching de couleur, a garanti des valeurs de $RCTD_{exp}$ compatibles avec les conditions d'application du modèle. Le programme TDCR07c, librement mis à disposition par le LNHB, a été utilisé pour résoudre les équations du modèle RCTD et déterminer, pour les conditions analytiques de la mesure, les rendements de détection des échantillons mesurés. De facteur de forme égal à 1, la fonction du spectre normalisé de l'énergie des particules β^- du tritium, a été aisément calculée par le module SPEBETA du programme TDCR07c. Le rapport $\langle Z/A \rangle$ moyen et le potentiel moyen d'excitation $\langle I_{mol} \rangle$ du mélange scintillant utilisé pour la mesure ont été déterminés à l'aide des équations de Seltzer et Berger. L'optimisation de la valeur du paramètre semi-empirique de Birks (kB), caractéristique du quenching d'ionisation au sein du mélange scintillant, a été envisagée selon deux techniques d'altération du rendement de détection : l'utilisation de filtres gris et l'ajout d'un agent quenchant. Du fait des difficultés de confection de filtres gris compatibles avec la chambre de mesure du compteur et de densités optiques

adaptées, l'ajout d'un agent quenchant a finalement été privilégié pour définir la valeur de kB optimale.

Les performances de la méthode ont été évaluées à travers l'analyse d'échantillons d'intercomparaisons. Les résultats déterminés par la méthode RCTD sont conformes pour ce qui concerne l'exactitude. L'ordre de grandeur des incertitudes de mesure est comparable, pour les niveaux d'activités mesurées, à celles obtenues avec un compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur. En revanche, du fait des performances intrinsèques de l'HIDEX 300 SL™, les LD sont légèrement supérieures à ce type de compteur. Elles restent cependant adaptées à la surveillance des travailleurs exposés au tritium : l'HIDEX 300 SL™ peut donc, dans ce cadre, être mis en œuvre avec la méthode RCTD.

La méthode RCTD présente l'avantage de ne pas requérir d'étalonnage préalable (courbe de quenching de couleur et/ou de quenching chimique). Le biais systématique et les incertitudes susceptibles d'être induits par cette étape sont ainsi évités. En outre, la source externe pour l'évaluation du quenching n'étant pas nécessaire, le poids et le coût du compteur, ainsi que les contraintes en matière de radioprotection se trouvent réduits. Concernant la mise en œuvre de l'HIDEX 300 SL™, l'absence de certaines fonctionnalités du logiciel MikroWin®, telles que le réglage des seuils des discriminateurs ou l'accès aux taux de comptage nécessaires à la prise en compte de l'asymétrie des photomultiplicateurs ou encore au calcul des équations bilans attestant du bon fonctionnement et de la justesse des réglages de l'appareil, constitue un handicap pour la mise en pratique de la méthode. Ces fonctions sont en effet uniquement disponibles sur la version « métrologie » de l'appareil. Enfin, l'implémentation d'un programme, tel que le programme TDCR07c, dans le logiciel du compteur permettrait l'application « en ligne » de la méthode RCTD, directement à partir des résultats des comptages, et une utilisation ainsi plus efficiente de cette méthode pour les analyses de routine.

Références bibliographiques

- [1] R. Broda, A review of the triple-to-double coincidence ratio (TDCR) method for standardizing radionuclides, *Appl. Radiat. Isot.*, 58(5), 585–594, 2003.
- [2] M. F. L'Annunziata, Beta Radiation and Beta Decay, in *Radioactivity (Second Edition)*, M. F. L'Annunziata, Ed. Boston: Elsevier, 2016, 167–201.
- [3] R. Broda, P. Cassette, and K. Kossert, Radionuclide metrology using liquid scintillation counting, *Metrologia*, 44(4), S36, 2007.
- [4] P. Cassette, Mesures de radioactivité par scintillation liquide, *Tech. Ing. Méthodes Nucl. Anal.*, base documentaire : TIB389DUO, p2552, 2004.
- [5] M. F. L'Annunziata, Radiation Physics and Radionuclide Decay, in *Handbook of Radioactivity Analysis (Third Edition)*, M. F. L'Annunziata, Ed. Amsterdam: Academic Press, 2012, 1–162.
- [6] M. F. L'Annunziata and M. J. Kessler, Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice, in *Handbook of Radioactivity Analysis (Third Edition)*, M. F. L'Annunziata, Ed. Amsterdam: Academic Press, 2012, 423–573.
- [7] J. Lehto and X. Hou, Radionuclides and their radiometric measurement, in *Chemistry and analysis of radionuclides*, J. Lehto and X. Hou, Eds. Weinheim: Wiley-VCH, 2011, 1–24.
- [8] G. Simonnet, *Les radioisotopes en recherche biologique : détection et radioprotection*, Paris: Masson, 1994, 179 p.
- [9] G. Finance, J. Siscard, M. Agarande, D. Franck, and P. Boisson, Optimisation de la mesure urinaire des émetteurs bêta par scintillation liquide à résolution temporelle, *Radioprotection*, 49(1), 55–60, 2014.
- [10] P. Cassette and J. Bouchard, The design of a liquid scintillation counter based on the triple to double coincidence ratio method, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, 505(1), 72–75, 2003.
- [11] P. Cassette, Detection efficiency calculation for pure-beta radionuclides - LNHB TDCR07c program with short tutorial - 2017 version. [En ligne]. Disponible sur : http://www.nucleide.org/ICRM_LSCWG/icrmsoftware.htm (Consulté le : 25 mars 2018).
- [12] X. Mougeot, M.-M. Bé, and C. Bisch, Calculation of beta spectral shapes, *Radioprotection*, 49(4), 269–273, 2014.
- [13] M.-M. Bé, N. Coursol, B. Duchemin, F. Lagoutine and J. Legrand, Table of radionuclides - introduction - 2011 version. [En ligne]. Disponible sur : http://www.nucleide.org/DDEP_WG/introduction.pdf (Consulté le : 15 janvier 2018).
- [14] C. Bisch, Etude de la forme des spectres β . Thèse de doctorat de physique nucléaire, Strasbourg : université de Strasbourg, 2014, 153 p.
- [15] H. Daniel, Shapes of Beta-Ray Spectra, *Rev Mod Phys*, 40(3), 659–672, 1968.

- [16] M. Loidl, X. Mougeot, M.-M. Bé, C. Bisch, C. Le-Bret, and M. Rodrigues, Effets atomiques sur les émissions bêta à basse énergie : calcul et mesure, *Rev. Fr. Métrologie*, 36, 3–10, 2015.
- [17] B. Lauwers, D. Paul, and I. Aubineau-Lanièce, Concepts de base, in *Radioprotection et ingénierie nucléaire*, H. Métivier, Ed. Paris: EDP Sciences, 2006, 51–76.
- [18] International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU), Stopping Powers for Electrons and Positrons (Report 37), Bethesda: ICRU, 1984, 271 p.
- [19] R. Antoni and L. Bourgois, Interaction des rayonnements ionisants dans les tissus : évaluations du kerma et de la dose absorbée, in *Physique appliquée à l'exposition externe*, R. Antoni and L. Bourgois, Eds. Paris: Springer, 2013, 43–148.
- [20] S. M. Seltzer and M. J. Berger, Evaluation of the collision stopping power of elements and compounds for electrons and positrons, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 33, (11), 1189–1218, 1982.
- [21] PerkinElmer, LSC cocktails elemental composition. [En ligne]. Disponible sur : http://www.nucleide.org/ICRM_LSC_WG/2010_LSC_cocktails_elementary_composition.pdf (Consulté le : 29 mars 2018).
- [22] F. Salvat and J. M. Fernández-Varea, Overview of physical interaction models for photon and electron transport used in Monte Carlo codes, *Metrologia*, 46(2), S112, 2009.
- [23] P. Cassette, R. Broda, D. Hainos, and T. Terlikowska, Analysis of detection-efficiency variation techniques for the implementation of the TDCR method in liquid scintillation counting, *Appl. Radiat. Isot. Data Instrum. Methods Use Agric. Ind. Med.*, 52(3), 643–648, 2000.
- [24] H.-Y. Hwang, S.-I. Kwak, H. Y. Lee, J.-M. Lee, K.-B. Lee, and T. S. Park, Development of 3-PM liquid scintillation counting system with geometrical efficiency variation, *Appl. Radiat. Isot. Data Instrum. Methods Use Agric. Ind. Med.*, 60(2–4), 469–473, 2004.
- [25] R. Broda, P. Cassette, K. Małetka, and K. Pochwalski, A simple computing program for application of the TDCR method to standardization of pure-beta emitters, *Appl. Radiat. Isot.*, 52(3), 673–678, 2000.
- [26] D. Rodrigues, P. Arenillas, M. E. Capoulat, and C. Balpardo, General data analysis code for TDCR liquid scintillation counting, *Appl. Radiat. Isot.*, 66(6), 1049–1054, 2008.
- [27] P. Cassette, SPEBETA - Programme de calcul du spectre en énergie des électrons émis par des radionucléides émetteurs bêta. Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - Laboratoire National Henri Becquerel, rapport interne, 1992.
- [28] J. Bouchard and P. Cassette, MAC3: an electronic module for the processing of pulses delivered by a three photomultiplier liquid scintillation counting system, *Appl. Radiat. Isot. Data Instrum. Methods Use Agric. Ind. Med.*, 52(3), 669–672, 2000.

- [29] O. Nähle, Q. Zhao, C. Wanke, M. Weierganz, and K. Kossert, A portable TDCR system, *Appl. Radiat. Isot.*, 87, 249–253, 2014.
- [30] L. Mo, L. J. Bignell, T. Steele, and D. Alexiev, Activity measurements of ^3H using the TDCR method and observation of source stability, *Appl. Radiat. Isot.*, 68(7), 1540–1542, 2010.
- [31] C. Wanke, K. Kossert, and O. J. Nähle, Investigations on TDCR measurements with the HIDEX 300 SL using a free parameter model, *Appl. Radiat. Isot.*, 70(9), 2176–2183, 2012.
- [32] HIDEX, TDCR quench correction with the HIDEX 300 SL, Application note DOC 413-001-Version 1.0. [En ligne]. Disponible sur : <http://www.gammadata.se/assets/Uploads/413-001-TDCR-Quench-correction-with-the-Hidex-300-SL.pdf> (Consulté le : 29 mars 2018).
- [33] R. Le Meignen, C. Buclez, C. Alliot, L. Elaint, and B. Mokili, HIDEX TDCR counter compared to other common liquid scintillation counters for ^3H and ^{14}C analysis, in *LSC 2010, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry: Proceedings of the 2010 International Liquid Scintillation Conference, Paris, France, 6-10 September 2010*, Radiocarbon., P. Cassette, Ed. 2011, 349–58.
- [34] Norme NF ISO 19361:2017, Mesurage de la radioactivité - Détermination de l'activité des radionucléides émetteurs bêta - Méthode d'essai par comptage des scintillations en milieu liquide, 22 p.
- [35] J. Lehto and X. Hou, Radiochemistry of Tritium and Radiocarbon, in *Chemistry and Analysis of Radionuclides*, J. Lehto and X. Hou, Eds. Weinheim: Wiley-VCH, 2011, 201–216.
- [36] LNHB, Nucléide - Lara Library for gamma and alpha emissions, *Laraweb*, 2018. [En ligne]. Disponible sur : <http://www.nucleide.org/Laraweb/index.php> (Consulté le : 9 septembre 2017).
- [37] Autorité de sûreté nucléaire (ASN), Livre blanc du tritium, 2010, 303 p. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.asn.fr/sites/tritium/> (consulté le 4 septembre 2018).
- [38] Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS), Tritium, Fiche radioprotection : radionucléides, ED 4303, 2009.
- [39] International Commission on Radiological Protection, Individual monitoring for internal exposure of workers, Publication 78, Oxford: Elsevier science, 1998, 164 p.
- [40] Société Française de la Médecine du Travail, Recommandations de bonne pratique pour la surveillance médico-professionnelle de l'exposition interne aux radionucléides en installation nucléaire de base, Monts: Présence graphique, 2012, 245 p.
- [41] X. Hou, Analysis of urine for pure beta emitters: methods and application, *Health Phys.*, 101(2), 159–169, 2011.
- [42] Norme NF EN ISO 15189:2012, Laboratoires de biologie médicale : Exigences concernant la qualité et la compétence, 62 p.

- [43] R. Edler, Cocktails for liquid scintillation counting, PerkinElmer®, 2015. [En ligne]. Disponible sur : https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Cocktails-for-Liquid-Scintillation-Counting-011940_01.pdf (Consulté le : 31 janvier 2018).
- [44] A. Chapon, G. Pigrée, V. Putmans, and G. Rogel, Optimization of liquid scintillation measurements applied to smears and aqueous samples collected in industrial environments, *Results Phys.*, 6, 50–58, 2016.
- [45] Laboratoire de contrôle radiotoxicologique, Service de protection radiologique des armées, Détermination de la valeur optimale du rapport des volumes échantillon d'urine / liquide scintillant, rapport interne VAL 06-07-01 Indice A, 2004, 13 p.
- [46] P. Cassette, QUENCH: A software package for the determination of quenching curves in Liquid Scintillation counting, *Appl. Radiat. Isot. Data Instrum. Methods Use Agric. Ind. Med.*, 109, 301–307, 2016.
- [47] BiostaTGV - Statistiques en ligne. [En ligne]. Disponible sur : <https://marne.u707.jussieu.fr/biostatgv/> (Consulté le : 31 mai 2018).
- [48] Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM), Évaluation des données de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, JCGM 100:2008, 132 p. [En ligne]. Disponible sur : https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_F.pdf (consulté le 4 août 2018).
- [49] C. Dubois, Covariance dans le processus d'étalonnage, in *16th International Congress of Metrology*, J.-R. Filtz, B. Larquier, P. Claudel and J.-O. Favreau, Eds. Paris: EDP Sciences, 2013, p. 04005.
- [50] K. Kossert, R. Broda, P. Cassette, G. Ratel, and B. Zimmerman, Uncertainty determination for activity measurements by means of the TDCR method and the CIEMAT/NIST efficiency tracing technique, *Metrologia*, 52(3), S172, 2015.
- [51] A. K. Pearce, E. Bakshandear, S. M. Jerome, and S. M. Collins, Preparation of a tritiated glucose reference material and standardisation by the TDCR technique, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 303(1), 217–222, 2015.
- [52] Norme NF EN ISO 8655-2:2003, Appareils volumétriques à piston, partie 2 : Pipettes à piston, 25 p.
- [53] A. Vivier, R. Fottorino, and B. Rouse, Seuil de décision et limite de détection : estimation, interprétation et optimisation. 1^{ère} partie : les principes de base, *Radioprotection*, 45(3), 321–343, 2010.
- [54] C.M. Castellani C. Hurtgen, E. Blanchardon, P. Berard, A. Giussani, M. A. Lopez, *IDEAS Guidelines (Version 2) for the Estimation of Committed Doses from Incorporation Monitoring Data*. Braunschweig: EURADOS, 2013, 214 p.
- [55] PENELOPE2014, A Code System for Monte-Carlo Simulation of Electron and Photon Transport. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.oecd-neo.org/tools/abstract/detail/nea-1525> (Consulté le : 01 mai 2018).
- [56] P. Cassette, T. Altitzoglou, A. Antohe, M. Rossi, A. Arinc, M. Capogni *et al.*, Results of the CCRI(II)-S12.H-3 supplementary comparison: Comparison of methods

- for the calculation of the activity and standard uncertainty of a tritiated-water source measured using the LSC-TDCR method, *Appl. Radiat. Isot.*, 134, 257–262, 2018.
- [57] P. Cassette and R. Vatin, Experimental evaluation of TDCR models for the 3 PM liquid scintillation counter, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, 312(1), 95–99, 1992.
- [58] Norme NF ISO 13528:2015, Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires, 95 p.
- [59] Norme NF ISO 11929:2010, Détermination des limites caractéristiques (seuil de décision, limite de détection et extrémités de l'intervalle de confiance) pour mesurages de rayonnements ionisants, 68 p.
- [60] R. Broda, K. Małetka, T. Terlikowska, and P. Cassette, Study of the influence of the LS-cocktail composition for the standardisation of radionuclides using the TDCR model., *Appl. Radiat. Isot. Data Instrum. Methods Use Agric. Ind. Med.*, 56(1–2), 285–289, 2002.
- [61] Norme ISO 28218:2010, Radiation protection - Performance criteria for radiobioassay, 45 p.
- [62] C. Guichet and C. Hurtgen, Détermination de limites acceptables pour les incertitudes en radiotoxicologie par une méthode utilisant les résultats d'évaluation externe de la qualité, *Radioprotection*, 52(2), 125–139, 2017.

Table des annexes

Annexe 1 : Altération du rendement de détection à l'aide de filtres gris : taux de comptage, $RCTD_{exp}$, rendement de détection ε_D calculé et activité A de la source scintillante K1	134
Annexe 2 : Altération du rendement de détection par ajout d'agent quenchant (nitrométhane) : taux de comptage, $RCTD_{exp}$, rendement de détection ε_D calculé et activité A de la source scintillante K2	138

**Annexe 1 : Altération du rendement de détection à l'aide de
filtres gris : taux de comptage, $RCTD_{exp}$, rendement de détection
 ε_D calculé et activité A de la source scintillante K1**

Confer les tableaux numérotés annexe 1a à 1c, ci-après.

Annexe 1a : Altération du rendement de détection à l'aide de filtres gris

Filtres gris (code RVB ⁽¹⁾)	Taux de comptage net (s ⁻¹)		<i>RCTD_{exp}</i>	<i>kB</i> = 0,001 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,002 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,003 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,004 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,005 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,006 cm.MeV ⁻¹	
	Doubles <i>N_D</i>	Triples <i>N_T</i>		Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽²⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽²⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽²⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽²⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽²⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽²⁾ (Bq par échantillon)
	Aucun	524,10		174,60	0,3331	0,3840	1371 (6)	0,3762	1399 (6)	0,3696	1424 (6)	0,3640	1446 (7)	0,3590	1466 (7)
250	480,18	147,18	0,3065	0,3507	1383 (6)	0,3433	1413 (6)	0,3371	1439 (7)	0,3318	1462 (7)	0,3272	1482 (7)	0,3231	1501 (7)
240	455,68	134,67	0,2955	0,3366	1363 (6)	0,3295	1392 (6)	0,3235	1418 (7)	0,3184	1440 (7)	0,3139	1461 (7)	0,3098	1480 (7)
230	435,90	121,85	0,2795	0,3158	1394 (7)	0,3090	1424 (7)	0,3034	1451 (7)	0,2984	1475 (7)	0,2942	1496 (7)	0,2904	1516 (7)
220	341,16	77,59	0,2274	0,2460	1395 (7)	0,2404	1427 (7)	0,2358	1455 (7)	0,2318	1480 (8)	0,2283	1503 (8)	0,2252	1524 (8)
210	280,12	54,26	0,1937	0,1997	1411 (8)	0,1951	1444 (8)	0,1912	1474 (8)	0,1879	1500 (8)	0,1849	1524 (9)	0,1823	1546 (9)
200	235,71	40,91	0,1736	0,1719	1387 (8)	0,1679	1420 (9)	0,1645	1449 (9)	0,1616	1475 (9)	0,1590	1499 (9)	0,1567	1521 (9)
190	172,04	23,72	0,1379	0,1236	1400 (10)	0,1206	1435 (11)	0,1181	1465 (11)	0,1159	1493 (11)	0,1140	1518 (11)	0,1123	1541 (11)
180	143,29	17,47	0,1219	0,1026	1404 (12)	0,1001	1439 (12)	0,0980	1470 (12)	0,0962	1498 (12)	0,0946	1523 (13)	0,0932	1546 (13)
170	106,68	10,71	0,1004	0,0758	1414 (15)	0,0739	1450 (15)	0,3570	1483 (16)	0,0709	1512 (16)	0,0697	1538 (16)	0,0687	1560 (17)
Pente de l'activité calculée en fonction de <i>RCTD_{exp}</i> : <i>A = f(RCTD_{exp})</i>	pour l'ensemble des filtres			- 159,51	- 191,18	- 220,36	- 248,70	- 275,11	- 295,78						
	pour les filtres de RVB ≥ 210			- 285,77	- 321,15	- 351,98	- 380,37	- 410,74	- 435,35						

(1) : R = V = B

(2) : valeur numérique de l'incertitude-type composée $u_c(A)$ sur les derniers chiffres de la valeur estimée de A indiquée entre parenthèses

Annexe 1b : Altération du rendement de détection à l'aide de filtres gris (suite)

Filtres gris (code RVB ⁽¹⁾)	Taux de comptage net (s ⁻¹)			$RCTD_{exp}$	$kB = 0,007 \text{ cm.MeV}^{-1}$		$kB = 0,008 \text{ cm.MeV}^{-1}$		$kB = 0,009 \text{ cm.MeV}^{-1}$		$kB = 0,010 \text{ cm.MeV}^{-1}$		$kB = 0,011 \text{ cm.MeV}^{-1}$		$kB = 0,012 \text{ cm.MeV}^{-1}$	
	Doubles N_D	Triples N_T	$RCTD_{exp}$		Rendement de détection	Activité calculée ⁽²⁾										
					ϵ_D calculé	(Bq par échantillon)										
Aucun	524,10	174,60	0,3331	0,3506	1501 (7)	0,3471	1516 (7)	0,3438	1531 (7)	0,3408	1544 (7)	0,3381	1557 (7)	0,3355	1569 (7)	
250	480,18	147,18	0,3065	0,3194	1518 (7)	0,3160	1535 (7)	0,3130	1549 (7)	0,3102	1563 (7)	0,3076	1577 (7)	0,3052	1589 (7)	
240	455,68	134,67	0,2955	0,3063	1497 (7)	0,3030	1514 (7)	0,3000	1529 (7)	0,2973	1543 (7)	0,2948	1556 (7)	0,2925	1568 (7)	
230	435,90	121,85	0,2795	0,2869	1534 (7)	0,2838	1551 (7)	0,2810	1566 (7)	0,2784	1581 (7)	0,2760	1595 (8)	0,2738	1608 (8)	
220	341,16	77,59	0,2274	0,2224	1543 (8)	0,2199	1561 (8)	0,2176	1577 (8)	0,2155	1592 (8)	0,2135	1607 (8)	0,2117	1621 (8)	
210	280,12	54,26	0,1937	0,1800	1565 (9)	0,1779	1584 (9)	0,1760	1601 (9)	0,1742	1617 (9)	0,1726	1632 (9)	0,1711	1647 (9)	
200	235,71	40,91	0,1736	0,1547	1541 (9)	0,1528	1560 (9)	0,1512	1577 (10)	0,1496	1593 (10)	0,1482	1608 (10)	0,1469	1623 (10)	
190	172,04	23,72	0,1379	0,1108	1562 (12)	0,1095	1580 (12)	0,1082	1599 (12)	0,1071	1615 (12)	0,1060	1632 (12)	0,1050	1648 (12)	
180	143,29	17,47	0,1219	0,0919	1568 (13)	0,0907	1588 (13)	0,0897	1606 (14)	0,0887	1624 (14)	0,0878	1641 (14)	0,0870	1656 (14)	
170	106,68	10,71	0,1004	0,0677	1583 (17)	0,0669	1602 (17)	0,0661	1622 (18)	0,0654	1639 (18)	0,0647	1657 (18)	0,0641	1672 (18)	
Pente de l'activité calculée en fonction de $RCTD_{exp}$: $A = f(RCTD_{exp})$	pour l'ensemble des filtres				- 319,83		- 338,41		- 357,80		- 376,44		- 397,33		- 413,27	
	pour les filtres de RVB ≥ 210				- 457,21		- 478,74		- 498,06		- 519,53		- 539,32		- 556,13	

(1) : R = V = B

(2) : valeur numérique de l'incertitude-type composée $u_c(A)$ sur les derniers chiffres de la valeur estimée de A indiquée entre parenthèses

Annexe 1c : Altération du rendement de détection à l'aide de filtres gris (suite et fin)

Filtres gris (code RVB ⁽¹⁾)	Taux de comptage net (s ⁻¹)		RCTD _{exp}	kB = 0,013 cm.MeV ⁻¹		kB = 0,014 cm.MeV ⁻¹		kB = 0,015 cm.MeV ⁻¹	
	Doubles N _D	Triples N _T		Rendement de détection ε _D calculé	Activité calculée ⁽²⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ε _D calculé	Activité calculée ⁽²⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ε _D calculé	Activité calculée ⁽²⁾ (Bq par échantillon)
	Aucun	524,10		174,60	0,3331	0,3332	1579 (7)	0,3309	1590 (7)
250	480,18	147,18	0,3065	0,3030	1600 (7)	0,3009	1612 (7)	0,2989	1622 (7)
240	455,68	134,67	0,2955	0,2903	1580 (7)	0,2883	1591 (7)	0,2864	1601 (7)
230	435,90	121,85	0,2795	0,2718	1619 (8)	0,2698	1631 (8)	0,2680	1642 (8)
220	341,16	77,59	0,2274	0,2100	1634 (8)	0,2085	1646 (8)	0,2070	1658 (9)
210	280,12	54,26	0,1937	0,1697	1660 (9)	0,1684	1673 (9)	0,1671	1686 (10)
200	235,71	40,91	0,1736	0,1456	1637 (10)	0,1445	1650 (10)	0,1434	1662 (10)
190	172,04	23,72	0,1379	0,1041	1662 (12)	0,1033	1675 (13)	0,1025	1688 (13)
180	143,29	17,47	0,1219	0,0862	1671 (14)	0,0855	1685 (14)	0,0849	1697 (14)
170	106,68	10,71	0,1004	0,0635	1688 (18)	0,0630	1701 (19)	0,0625	1715 (19)
Pente de l'activité calculée en fonction de RCTD_{exp} : A = f(RCTD_{exp})	pour l'ensemble des filtres			- 433,44		- 444,68		- 458,56	
	pour les filtres de RVB ≥ 210			- 575,64		- 587,89		- 609,81	

(1) : R = V = B

(2) : valeur numérique de l'incertitude-type composée $u_c(A)$ sur les derniers chiffres de la valeur estimée de A indiquée entre parenthèses

Annexe 2 : Altération du rendement de détection par ajout d'agent quenant (nitrométhane) : taux de comptage, $RCTD_{exp}$, rendement de détection ε_D calculé et activité A de la source scintillante K2

Confer les tableaux numérotés annexe 2a à 2c, ci-après.

Annexe 2a : Altération du rendement de détection par ajout d'agent quenchant (nitrométhane)

Volume cumulé de nitrométhane (μL)	Taux de comptage net (s ⁻¹)		<i>RCTD_{exp}</i>	<i>kB</i> = 0,001 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,002 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,003 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,004 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,005 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,006 cm.MeV ⁻¹	
	Doubles <i>N_D</i>	Triples <i>N_T</i>		Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)
	0	529,87		178,13	0,3362	0,3878	1366 (6)	0,3799	1395 (6)	0,3733	1419 (6)	0,3676	1441 (6)	0,3626	1461 (7)
2,5	512,38	166,36	0,3247	0,3735	1372 (6)	0,3659	1400 (6)	0,3594	1426 (6)	0,3539	1448 (7)	0,3490	1468 (7)	0,3447	1486 (7)
5	494,19	156,13	0,3159	0,3626	1363 (6)	0,3551	1392 (6)	0,3488	1417 (6)	0,3433	1440 (7)	0,3385	1460 (7)	0,3343	1479 (7)
7,5	479,16	147,15	0,3071	0,3514	1364 (6)	0,3441	1393 (6)	0,3379	1418 (6)	0,3326	1441 (7)	0,3279	1462 (7)	0,3238	1480 (7)
10	461,54	136,81	0,2964	0,3377	1367 (6)	0,3306	1396 (6)	0,3246	1422 (6)	0,3195	1445 (7)	0,3149	1466 (7)	0,3109	1485 (7)
12,5	440,65	125,70	0,2853	0,3233	1363 (6)	0,3164	1393 (6)	0,3106	1419 (7)	0,3056	1442 (7)	0,3012	1463 (7)	0,2973	1483 (7)
15	422,27	116,28	0,2754	0,3103	1361 (6)	0,3036	1392 (6)	0,2980	1418 (7)	0,2932	1441 (7)	0,2890	1462 (7)	0,2852	1481 (7)
17,5	407,57	109,12	0,2677	0,3002	1358 (6)	0,2937	1388 (6)	0,2883	1414 (7)	0,2836	1438 (7)	0,2794	1459 (7)	0,2758	1478 (7)
20	393,76	102,14	0,2594	0,2892	1363 (6)	0,2828	1394 (6)	0,2775	1420 (7)	0,2730	1444 (7)	0,2690	1465 (7)	0,2654	1485 (7)
22,5	369,78	91,35	0,2470	0,2726	1358 (6)	0,2666	1388 (7)	0,2615	1415 (7)	0,2572	1439 (7)	0,2534	1461 (7)	0,2500	1481 (7)
Pente de l'activité calculée en fonction de <i>RCTD_{exp}</i> : $A = f(RCTD_{exp})$					108,67		80,27		57,12		38,59		19,89		0,46

(1) : valeur numérique de l'incertitude-type composée $u_c(A)$ sur les derniers chiffres de la valeur estimée de *A* indiquée entre parenthèses

Annexe 2b : Altération du rendement de détection par ajout d'agent quenchant (nitrométhane) (suite)

Volume cumulé de nitrométhane (μL)	Taux de comptage net (s ⁻¹)		<i>RCTD_{exp}</i>	<i>kB</i> = 0,007 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,008 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,009 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,010 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,011 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,012 cm.MeV ⁻¹	
	Doubles <i>N_D</i>	Triples <i>N_T</i>		Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ϵ_D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)
	0	529,87		178,13	0,3362	0,3542	1496 (7)	0,3506	1511 (7)	0,3473	1526 (7)	0,3443	1539 (7)	0,3415	1552 (7)
2,5	512,38	166,36	0,3247	0,3408	1503 (7)	0,3373	1519 (7)	0,3341	1534 (7)	0,3312	1547 (7)	0,3285	1560 (7)	0,3260	1572 (7)
5	494,19	156,13	0,3159	0,3305	1496 (7)	0,3271	1511 (7)	0,3240	1526 (7)	0,3211	1539 (7)	0,3185	1552 (7)	0,3160	1564 (7)
7,5	479,16	147,15	0,3071	0,3201	1497 (7)	0,3167	1513 (7)	0,3137	1528 (7)	0,3109	1541 (7)	0,3083	1554 (7)	0,3059	1567 (7)
10	461,54	136,81	0,2964	0,3073	1502 (7)	0,3041	1518 (7)	0,3011	1533 (7)	0,2984	1547 (7)	0,2959	1560 (7)	0,2935	1573 (7)
12,5	440,65	125,70	0,2853	0,2939	1500 (7)	0,2907	1516 (7)	0,2878	1532 (7)	0,2852	1546 (7)	0,2828	1559 (7)	0,2805	1571 (7)
15	422,27	116,28	0,2754	0,2818	1499 (7)	0,2788	1515 (7)	0,2760	1531 (7)	0,2734	1545 (7)	0,2711	1558 (7)	0,2689	1571 (7)
17,5	407,57	109,12	0,2677	0,2725	1496 (7)	0,2695	1513 (7)	0,2668	1528 (7)	0,2643	1543 (7)	0,2620	1556 (7)	0,2599	1569 (7)
20	393,76	102,14	0,2594	0,2622	1503 (7)	0,2593	1520 (7)	0,2567	1535 (7)	0,2543	1550 (7)	0,2521	1563 (7)	0,2500	1577 (7)
22,5	369,78	91,35	0,2470	0,2469	1499 (7)	0,2442	1516 (7)	0,2417	1531 (7)	0,2394	1546 (7)	0,2372	1560 (7)	0,2353	1573 (7)
Pente de l'activité calculée en fonction de <i>RCTD_{exp}</i> : $A = f(RCTD_{exp})$					- 21,36		- 37,35		- 52,97		- 69,22		- 85,64		- 96,59

(1) : valeur numérique de l'incertitude-type composée $u_c(A)$ sur les derniers chiffres de la valeur estimée de *A* indiquée entre parenthèses

Annexe 2c : Altération du rendement de détection par ajout d'agent quenchant (nitrométhane) (suite et fin)

Volume cumulé de nitrométhane (μL)	Taux de comptage net (s ⁻¹)		RCTD _{exp}	<i>kB</i> = 0,013 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,014 cm.MeV ⁻¹		<i>kB</i> = 0,015 cm.MeV ⁻¹	
	Doubles N _D	Triples N _T		Rendement de détection ε _D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ε _D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)	Rendement de détection ε _D calculé	Activité calculée ⁽¹⁾ (Bq par échantillon)
	0	529,87		178,13	0,3362	0,3366	1574 (7)	0,3343	1585 (7)
2,5	512,38	166,36	0,3247	0,3236	1583 (7)	0,3214	1594 (7)	0,3194	1604 (7)
5	494,19	156,13	0,3159	0,3137	1576 (7)	0,3116	1586 (7)	0,3096	1596 (7)
7,5	479,16	147,15	0,3071	0,3037	1578 (7)	0,3016	1589 (7)	0,2996	1600 (7)
10	461,54	136,81	0,2964	0,2914	1584 (7)	0,2893	1596 (7)	0,2875	1606 (7)
12,5	440,65	125,70	0,2853	0,2784	1583 (7)	0,2765	1594 (7)	0,2746	1605 (7)
15	422,27	116,28	0,2754	0,2669	1583 (7)	0,2650	1594 (7)	0,2632	1605 (7)
17,5	407,57	109,12	0,2677	0,2579	1581 (7)	0,2561	1592 (7)	0,2543	1603 (8)
20	393,76	102,14	0,2594	0,2481	1589 (7)	0,2463	1600 (8)	0,2446	1611 (8)
22,5	369,78	91,35	0,2470	0,2334	1586 (8)	0,2317	1597 (8)	0,2301	1609 (8)
Pente de l'activité calculée en fonction de RCTD_{exp} : A = f(RCTD_{exp})					- 113,71		- 123,33		- 141,48

(1) : valeur numérique de l'incertitude-type composée $u_c(A)$ sur les derniers chiffres de la valeur estimée de A indiquée entre parenthèses

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de principe d'un tube photomultiplicateur [7].....	17
Figure 2 : Schéma de principe d'une chaîne de mesure par scintillation liquide (d'après [6]).....	19
Figure 3 : Pic du photoélectron unique et zone d'ajustement du seuil du discriminateur [4]	20
Figure 4 : Vue d'ensemble d'un appareil TriCarb® 3110-TR (PerkinElmer)	21
Figure 5 : Effets des phénomènes de quenching sur les spectres mesurés en scintillation liquide	22
Figure 6 : Représentation de quelques évènements d'intérêt pour un compteur à trois photomultiplicateurs (A, B et C) [11].....	28
Figure 7 : Valeurs calculées du rendement de détection des coïncidences doubles ε_D (somme logique) en fonction du rapport RCTD pour quelques radionucléides se désintégrant par émission β^- pure ou par capture électronique [1].....	35
Figure 8 : Synoptique de la méthode RCTD.....	45
Figure 9 : Exemples d'appareils RCTD développés par le Laboratoire National Henri Becquerel (LNHB).....	48
Figure 10 : Détail de la cellule optique d'un appareil RCTD contenant le flacon de scintillation liquide à mesurer (LNHB)	48
Figure 11 : Schéma de principe d'un compteur à trois photomultiplicateurs pour la mise en œuvre de la méthode du rapport des coïncidences triples à doubles [4]	49
Figure 12 : Vue générale du compteur à scintillation liquide HIDEX 300 SL™, tiroir du passeur automatique d'échantillons ouvert (HIDEX).....	51
Figure 13 : Vue schématique du blindage de la chambre de mesure et des photomultiplicateurs du compteur à scintillation liquide HIDEX 300 SL™ (HIDEX).....	52
Figure 14 : Schéma de désintégration du tritium [36]	56
Figure 15 : Synoptique de l'optimisation de la valeur du paramètre semi-empirique de Birks (k_B) pour l'application de la méthode RCTD.....	83
Figure 16 : Indicateur de quenching $tSIE$ et rapport $RCTD_{exp}$ d'échantillons d'urine ($n = 10$), mesurés avec et sans prétraitement sur charbon actif.....	101
Figure 17 : Altération du rendement de détection à l'aide de filtres gris : activités A calculées de la source scintillante K1 (Bq par échantillon) et incertitude-type composée $u_c(A)$ associée, en fonction du rapport $RCTD_{exp}$ et pour différentes valeurs de k_B testées.	110
Figure 18 : Altération du rendement de détection par agent quenchant (nitrométhane) : activités A calculées de la source scintillante K2 (Bq par échantillon) et incertitude-type composée $u_c(A)$ associée, en fonction du rapport $RCTD_{exp}$ et pour différentes valeurs de k_B testées.	114
Figure 19 : Résultats obtenus pour l'échantillon 13 de l'intercomparaison IRSN 2017 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)	121
Figure 20 : Résultats obtenus pour l'échantillon 14 de l'intercomparaison IRSN 2017 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)	121
Figure 21 : Résultats obtenus pour l'échantillon B de l'intercomparaison PROCORAD 2018 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)	122

Figure 22 : Résultats obtenus pour l'échantillon C de l'intercomparaison PROCORAD 2018 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)	122
Figure 23 : Résultats obtenus pour l'échantillon D de l'intercomparaison PROCORAD 2018 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)	123
Figure 24 : Résultats obtenus pour l'échantillon E de l'intercomparaison PROCORAD 2018 avec une mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD (incertitude élargie à $k = 2$)	123

Liste des tableaux

Tableau I : Probabilité de détection des différents évènements pour un compteur à trois photomultiplicateurs (A, B et C) dont le rendement quantique ν est identique [3].....	29
Tableau II : Classification de la nature des transitions bêta selon les variations du moment angulaire de spin ($\Delta J = J_i - J_f$) et de la parité ($\Delta \pi = \pi_i \cdot \pi_f$) des états nucléaires initiaux et finaux – d’après [13].....	37
Tableau III : Composition élémentaire exprimée en pourcentage en masse (%) de liquides scintillants de la gamme Ultima Gold® (PerkinElmer) [21]	41
Tableau IV : Résultats de mesure du tritium urinaire dans des échantillons de l’intercomparaison PROCORAD de 2010 avec un HIDEX 300 SL™ [33].....	54
Tableau V : Composantes de l’incertitude-type composée pour la mesure par compteur à double photomultiplicateur et par la méthode RCTD	97
Tableau VI : Dispersion des valeurs de l’indicateur de quenching $tSIE$ mesurées en routine ($n = 112$) dans le cadre de l’analyse du tritium urinaire et du rapport $RCTD_{exp}$ calculé correspondant (après prétraitement sur charbon actif)	102
Tableau VII : Moyennes et écarts-type expérimentaux ($n = 10$) des rendements de détection ε et indicateurs de quenching ($tSIE$) des sources étalons quenchées.....	103
Tableau VIII : Rendement de détection ε et son incertitude-type associée calculés par le programme QUENCH pour les valeurs de $tSIE$ des sources étalons quenchées	104
Tableau IX : Compteur à double photomultiplicateur : résultats d’analyse des échantillons d’urine des intercomparaisons IRSN 2017 et PROCORAD 2018	107
Tableau X : Composition élémentaire, densité, rapport Z/A moyen et potentiel moyen d’excitation I_{mol} du scintillateur constitué de 40 % de phase aqueuse et de 60 % d’Ultima Gold XR®	109
Tableau XI : Activités de référence déterminées par le LNHB pour les cinq sources scintillantes A à E constituées pour la confirmation de la valeur optimale du kB	115
Tableau XII : Rendement de détection ε_D et activités des sources scintillantes A à E mesurées sur HIDEX 300 SL™. Biais par rapport aux valeurs de référence déterminées par le LNHB.	116
Tableau XIII : Méthode RCTD : résultats d’analyse des échantillons d’urine des intercomparaisons IRSN 2017 et PROCORAD 2018.....	118
Tableau XIV : Limites de détection obtenues avec la mesure par compteur à double photomultiplicateur.....	124
Tableau XV : Limites de détection obtenues par la méthode RCTD	124

Intérêt de la scintillation liquide à triples coïncidences dans la surveillance de l'exposition interne des travailleurs exposés au tritium.

Mémoire d'Ingénieur CNAM, Paris 2018

RESUME

Méthode absolue de mesure d'activité par scintillation liquide, la méthode du rapport des coïncidences triples à doubles (RCTD) est basée sur la modélisation statistique des phénomènes physiques à l'origine de l'émission des photons par le scintillateur et des impulsions électriques produites par les photomultiplicateurs. Elle requiert des compteurs à scintillation liquide équipés de trois photomultiplicateurs.

Les performances de la méthode RCTD, mise en œuvre avec un compteur HIDEX 300 SL™, ont été évaluées pour l'analyse du tritium dans les urines. L'ensemble des paramètres nécessaires à l'application de la méthode ont été spécifiquement déterminés pour le mélange scintillant employé. Deux approches ont été envisagées pour l'optimisation du paramètre de Birks (kB) : l'utilisation de filtres gris et l'ajout d'un agent quenchant. La résolution des équations du modèle et le calcul des rendements de détection des échantillons ont été réalisés par le programme TDCR07c.

Les résultats de l'analyse, par la méthode RCTD, du tritium urinaire dans six échantillons d'intercomparaisons sont conformes pour ce qui concerne l'exactitude. Les incertitudes de mesure sont comparables à celles obtenues avec un compteur classique à double photomultiplicateur. Du fait des performances intrinsèques de l'HIDEX 300 SL™, les limites de détection atteintes sont en revanche légèrement supérieures au compteur classique. Elles restent cependant adaptées à la surveillance des travailleurs.

Mots-clés : tritium, urine, scintillation liquide, affaiblissement lumineux, méthode du rapport des coïncidences triples à doubles (RCTD).

SUMMARY

The triple-to-double coincidence ratio (TDCR) method is based on a physical and statistical scintillation photon distribution model and its detection probability by photomultipliers. The TDCR method requires the use of special three-photodetector liquid scintillation counters.

The aim of the present work is to assess the TDCR method performance for tritium analysis in urine using a HIDEX 300 SL™ liquid scintillation counter. Firstly, necessary parameters for the application of the TDCR method, were specifically determined for the scintillator used. Two approaches were then considered for the Birks parameter (kB) optimization: grey filters and chemical quenching. TDCR model equations solving and detection efficiencies calculations for measured samples were performed by TDCR07c computing program.

The results obtained after tritium analysis of six intercomparison urine samples have proven the accuracy of this TDCR method. The measurement uncertainties are comparable to those obtained with conventional double photomultiplier liquid scintillation counters. However, because of the intrinsic performance of the HIDEX 300 SL™, achieved detection limits are slightly higher than with conventional liquid scintillation counters. They are nevertheless appropriate for the monitoring of workers.

Key-words : tritium, urine, liquid scintillation, quenching, triple-to-double coincidence ratio method (TDCR).