

## NOUVEAUX LIQUIDES SCINTILLANTS SANS NONYLPHENOL ETHOXYLATES : ETUDE COMPARATIVE DE LEUR COMPORTEMENT AVEC LES LIQUIDES SCINTILLANTS CLASSIQUES

A. Bacchetta<sup>(1)</sup> ; C. Augeray<sup>(2)</sup> ; L. Bec Espitalier<sup>(3)</sup> ; Y. Losset<sup>(4)</sup> ; N. Baglan<sup>(5)</sup> ,  
V. Labed<sup>(5)</sup> ; M. Crozet<sup>(5)</sup>

(<sup>1</sup>) EDF ; (<sup>2</sup>) IRSN ; (<sup>3</sup>) ORANO ; (<sup>4</sup>) CEA DAM ; (<sup>5</sup>) CEA DES

yvan.losset@cea.fr

La surveillance de l'environnement des installations nucléaires et/ou de leurs effluents est réalisée par les laboratoires français dans le respect de la réglementation applicable (*respect des normes techniques en vigueur, développement et validation des méthodes d'analyse préalablement à leur mise en œuvre, vérification/qualification des produits et consommables pouvant avoir un impact sur le résultat de la mesure, respect des performances requises par l'autorité de sûreté nucléaire ou les clients, etc.*). Cette surveillance passe notamment par la quantification d'émetteurs bêta, assurée via des mesures par scintillation liquide requérant l'utilisation de liquides scintillants. Les liquides scintillants (LS) sont des composés qui possèdent des propriétés spécifiques pour convertir un rayonnement ionisant en une émission lumineuse afin de la mesurer avec des compteurs à scintillation liquide. Un LS est essentiellement composé de solvants, de solutés fluorescents et de surfactants, dont les Nonylphénol Ethoxylates (NPE). Ces derniers permettent d'assurer la miscibilité avec des échantillons aqueux. Les NPE sont aujourd'hui considérés comme des SVHC (Substance of Very High Concern) dans la classification REACH. Des LS sans NPE sont donc en cours de développement chez les fournisseurs. Afin d'assurer la continuité des contrôles réalisés sur les différentes matrices analysées par les laboratoires français, il est important de connaître le comportement de ces nouveaux LS sans NPE, en comparaison avec ceux utilisés habituellement, et ce, pour permettre :

- De caractériser les performances atteintes par les laboratoires suite à l'utilisation de ces nouveaux produits ;
- D'anticiper ou écarter d'éventuelles évolutions de pratiques qui pourraient être nécessaires pour assurer le respect des exigences techniques en vigueur avec une utilisation nationale progressive de ces nouveaux produits.

Dans ce contexte, la CETAMA a organisé un exercice de qualification interlaboratoires afin d'étudier les performances de deux nouveaux LS sans NPE. Cet exercice se déroule en deux phases :

- Phase 1 : Screening
  - Etape 1 : Définition des conditions de stabilité des mélanges eau de référence / liquide scintillant, en déterminant les ratios  $V_{\text{eau de référence}} / V_{\text{LS}}$  les plus performants dans les conditions d'utilisation des laboratoires,
  - Etape 2 : Mesure de l'affaiblissement lumineux sur les meilleurs mélanges et étude de leur stabilité.
- Phase 2 : Etude des paramètres d'importance pour la mesure, dans le cas du tritium.

Dix-huit laboratoires, membres de trois Groupes Thématiques de la CETAMA (GT14 : Analyse des radionucléides dans les effluents et déchets, GT18 : Analyse de l'eau, GT31 : Analyse des radionucléides dans l'environnement), ont participé à la phase 1 de cette étude transverse.

Vingt-sept laboratoires vont participer à la phase 2.

L'objectif, à l'issue de ces 2 phases, est de qualifier techniquement, à l'échelle nationale, les liquides scintillants pour les besoins des utilisateurs.

Pour la première phase de l'étude, un protocole d'essais en deux étapes, destiné à tester les nouveaux LSC sans NPE, a été défini par la CETAMA en concertation avec trois Groupes Thématique concernés par la modification de la formulation des nouveaux LS dans leurs techniques analytiques.

A l'étape 1, tous les laboratoires ont réussi à trouver au moins un mélange restant stable et translucide suffisamment longtemps pour la réalisation des analyses.

A l'étape 2, l'analyse des résultats afin de vérifier la stabilité de l'affaiblissement lumineux des mélanges eau de référence / liquide scintillant a été réalisée selon deux approches.

- 1<sup>ère</sup> approche (données traitées par laboratoire) :

L'évaluation de stabilité de l'affaiblissement lumineux a été effectuée sur la base des recommandations du §3.4 du guide ISO 35<sup>(1)</sup>. Le test statistique préconisé par la norme a été appliqué à toutes les données disponibles (e.g : données tous ratio, tous LS, pour l'eau douce). Pour 54 essais sur 98, la pente de la régression linéaire obtenue pour ces essais n'est pas significativement différente de 0 (e.g. l'affaiblissement lumineux n'évolue pas de manière significative sur le temps de la mesure).

Pour les 44 essais restant, il n'est cependant pas possible d'affirmer avec certitude que la pente de la régression linéaire obtenue pour ces essais est différente de 0.

Les conclusions de cette première approche étant à prendre avec beaucoup de précautions étant donné le faible nombre de mesures par laboratoire, un complément d'analyse sur les graphes a été réalisé pour les 44 essais dont la pente semblait différente de 0

Dans un premier temps, la présence de points aberrants a été vérifiée pour en tenir compte dans l'interprétation des données, notamment du fait de leur impact sur la valeur réelle de la pente.

Dans un second temps, une comparaison de l'étendue des données de chaque essai avec l'incertitude de répétabilité moyenne obtenue à partir des valeurs transmises par une partie des laboratoires (0,45%), a mis en évidence que, dans la plupart des cas, les tests pouvaient être considérés comme « non-concluants ». L'hypothèse de pente non nulle, en particulier pour des données concernant trois LS de référence, n'a pu être écartée. Il est possible que, dans ces cas, l'incertitude de répétabilité soit supérieure à 0,45%.

En tenant compte de ces compléments d'analyses des graphes, une grande majorité des tests montrant l'instabilité potentielle de l'affaiblissement lumineux s'avèrent être « non-concluants ».

- 2<sup>ème</sup> approche (comparaison interlaboratoire) :

Il a été examiné les résultats des laboratoires pour chacun des deux nouveaux LS Méridian ainsi que pour le LS de référence Ultimagold et ce pour chacun des ratios utilisés par au moins 2 laboratoires.

Afin de s'affranchir de la variation de la valeur brute de l'indicateur d'affaiblissement lumineux (tSIE pour les compteurs TriCarb) entre les laboratoires, il a été choisi de normaliser les résultats pour chaque durée t à la moyenne du laboratoire.

A partir de cette étude il a été possible de conclure à une stabilité comparable de l'affaiblissement lumineux sur la durée de la mesure, pour les LS Prosafe LT+, Prosafe HC+ et le LS de référence, Ultimagold.

La fidélité (intervalle de confiance) de la mesure de l'indicateur d'affaiblissement lumineux pour les trois LS concernés et les différents ratios testés est estimée de l'ordre de 2%.

En conclusion, il n'y a pas de différence notable entre la stabilité des mélanges faits avec les nouveaux LS et ceux faits avec les LS de référence. En ce qui concerne la phase 1, il a été possible de conclure à la stabilité de l'affaiblissement lumineux pour les LS Prosafe LT+ et Prosafe HC+ de Meridian. Leur stabilité est comparable à celle du LS de référence l'Ultimagold. La fidélité de la mesure de l'indicateur d'affaiblissement lumineux pour les trois LS concernés et les différents ratios testés est de l'ordre de 2%.

Afin d'avoir une meilleure connaissance de ces nouveaux produits, la seconde phase de l'étude a été organisée. Elle vise à mettre en évidence l'éventuel impact des nouvelles formulations sur les paramètres d'importance pour la mesure (bruit de fond, efficacité de comptage, facteur de mérite, seuils de décision/limites de détection...).

Les tests seront réalisés en plusieurs sessions, avec des solutions de radionucléides  $\beta$  (tritium, puis carbone 14 et enfin nickel 63). Un seul des liquides scintillants fera l'objet des tests.

Le protocole prévoit de différencier deux domaines analytiques (environnement et installation). Il s'agit d'étudier, en cinq étapes, les principaux paramètres d'importance pour la mesure, en comparant la réponse obtenue après analyse avec le liquide scintillant sans NPE et celle du LS habituellement utilisé par les laboratoires.

Les cinq étapes de l'étude sont :

- Etape 1 : Facteur de mérite

Il s'agit de déterminer les fenêtres de comptage les plus pertinentes pour le nouveau LS et de les comparer aux fenêtres optimisées des LS habituels.

- Etape 2 : Bruit de fond

Il s'agit d'évaluer l'impact du nouveau liquide scintillant sur le bruit de fond atteint par les laboratoires par rapport aux conditions de référence.

- Etape 3 : Détermination de l'efficacité.

Chaque laboratoire détermine l'efficacité dans ses conditions de routine (temps de comptage...) en réalisant une courbe d'affaiblissement lumineux (ou quenching) ou un étalonnage interne— indicateur d'affaiblissement lumineux constant.

- Etape 4 : Estimation des SD/LD
- Etape 5 : Estimation de l'exactitude

Il s'agit d'évaluer l'impact du nouveau liquide scintillant sur la justesse et la fidélité.

Les résultats devront être transmis par les 27 laboratoires participants en avril 2023. Ils seront ensuite traités par la CETAMA afin de statuer si les performances atteintes avec les nouveaux liquides sans NPE sont équivalentes à celles des liquides scintillants classiques.

---

(1) ISO/Guide 35:2017(fr) : Matériaux de référence — Lignes directrices pour la caractérisation et l'évaluation de l'homogénéité et la stabilité.