

NOUVEAUX LIQUIDES SCINTILLANTS SANS NONYLPHENOL ETHOXYLATES :

Etude comparative de leur comportement
avec les liquides scintillants classiques

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

(1) EDF ; (2) IRSN ; (3) ORANO ; (4) CEA DAM ; (5) CEA DES



Sommaire

- Introduction :
 - présentation de la CETAMA
 - généralités sur la scintillation liquide
- Contexte
- Organisation des tests
- Résultats des laboratoires :
 - Phase 1
 - Phase 2
- Premiers REX
- Conclusions et perspectives

Présentation de la CETAMA

(Commission d'Établissement des Méthodes d'Analyses)

- Service du CEA Marcoule,
- Trois missions principales :
 - Coordination du consortium de laboratoires d'analyse structuré en 10 Groupes Thématiques (GT) : développement et validation de méthodes d'analyse, rédaction de documents (guides, normes...),
 - Développement « d'outils métrologiques » pour les laboratoires (matériaux de référence, comparaisons interlaboratoires...),
 - Expertise en métrologie.
- Membre de l'AIEA NWAL⁽¹⁾ (réseau de laboratoires externes d'analyse) pour les matériaux de référence
- Coordinateur de l'étude sur les nouveaux liquides scintillants à la demande du GT14 (Analyse des radionucléides dans les effluents et déchets), du GT18 (analyse de l'eau) et du GT 31 (Analyse des radionucléides dans l'environnement)

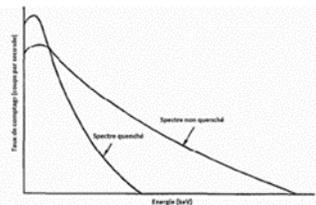
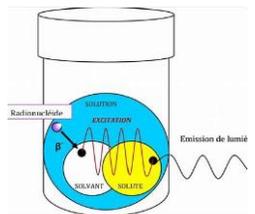
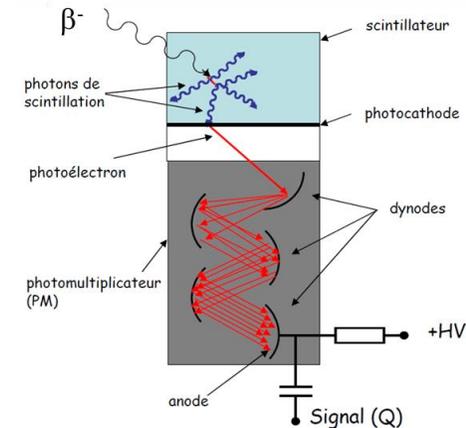
(1) : *Network of Analytical Laboratories*



La scintillation liquide

- **Qu'est ce que la scintillation liquide ?**

- Permet de faire la mesure du rayonnement ionisant (majoritairement β^-),
- Technique très utilisée par les laboratoires pour la surveillance de l'environnement, des installations nucléaires par la mesure de leurs effluents et/ou frottis, pour la quantification des émetteurs β^- ,
- Principe :
 - Mélange homogène de l'échantillon aqueux à analyser avec un liquide scintillant,
 - Mesure des photons lumineux issus de l'énergie des particules, transmise au milieu, par un photomultiplicateur,
- Liquide scintillant :
 - Convertisseur de rayonnement ionisant en émission lumineuse,
 - Composition : solvant + scintillateurs (primaire et éventuellement secondaire) + surfactant (assurant la miscibilité avec des échantillons aqueux),
- Affaiblissement lumineux :
 - phénomène parasite qui va limiter la collection de lumière par le détecteur.



Contexte général

- La réglementation REACH* (règlement n° 1907/2006), entrée en vigueur le 1^{er} juin 2007, est un règlement de l'union européenne qui sert à préserver la santé humaine et l'environnement contre les produits chimiques. Il s'applique à toutes les substances chimiques.



- Nonyl Phenol Ethoxylates (NPE), surfactant de LS, est inclus dans l'annexe XIV de REACH le 14 juin 2017 et devra être interdit sur le sol Européen à partir du 4 juillet 2019.
- A partir de 2017, fabrication de nouveaux liquides scintillant (sans NPE) par différents fournisseurs et ceux-ci sont testés par divers laboratoires avec des remontés négative en terme de stabilité.

*Registration, Evaluation, Autorisation of Chemicals



Contexte général

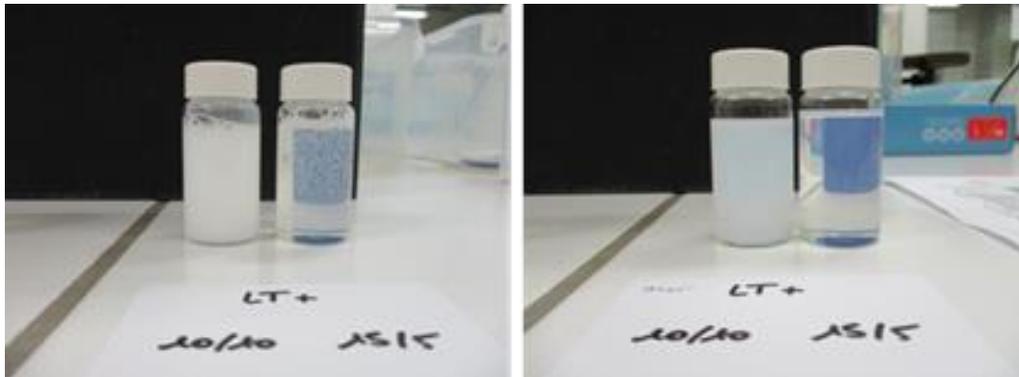
- La CETAMA propose une étude sur les LS sans NPE, afin d'anticiper d'éventuelles difficultés d'approvisionnement des anciens LS et du REX des laboratoires,
- Prise de contact avec les fournisseurs de LS sans NPE,
- Organisation d'une étude spécifique validée par 3 de ses Groupes Thématiques GT, sur l'impact de la formulation des LS sans NPE vis-à-vis de leurs performances analytiques,
- Une comparaison avec les LS habituellement utilisés par les laboratoires,
- L'étude dans le cadre du consortium CETAMA se déroule en 2 phases:
 - Phase 1 : Screening pour définir les conditions de stabilité des mélanges échantillon/ LS sans NPE -> septembre 2020
 - Phase 2 : Performances des LS sans NPE -> novembre 2022

Organisation des tests : en deux phases

- Phase 1 : « Screening » :
 - Objectif : évaluer la stabilité et l'affaiblissement lumineux des LS sans NPE,
->18 laboratoires participants
- Phase 2 : « Performances des liquides scintillants » :
 - Objectif : Etude des paramètres d'importance pour la mesure
 - Facteur de mérite
 - Bruit de fond
 - Efficacité de comptage
 - Limite de détection
 - >26 laboratoires participants**

Phase 1 : test sur les propriétés physiques des LS

- Etape 1 : Définition des conditions de stabilité des ratios $V_{\text{eau de référence}} / V_{\text{LS}}$
 - Mélange restant stable (une seule phase visible) et translucide : 21 ratios différents testés par les laboratoires,
 - Globalement, tous les laboratoires ont réussi à trouver au moins un mélange restant stable et translucide suffisamment longtemps.



- Etape 2 : analyse des résultats des mesures d'affaiblissement lumineux faite selon 2 approches

- 1ère approche : par laboratoire (modèle linéaire, d'après le guide ISO 35),

$$tSIE \text{ (ou } SQP(E)) = b_1 t + b_0 \quad t_{b1} = \frac{\text{Valeur absolue } b_1}{s(b_1)}$$

- 2nde approche : intercomparaison des résultats dans des conditions identiques après normalisation du tSIE,

$$D_t \% = \frac{tSIE_t - \overline{tSIE}}{\overline{tSIE}} \times 100$$

- Fidélité (intervalle de confiance) de la mesure du tSIE pour les 2 LS sans NPE et LS référence est de l'ordre de 2%.

Pour les 2 LS sans NPE testés : résultats comparables au LS de référence.

Validation des nouveaux LS et enclenchement possible de la phase 2 avec un ratio 10/10.

Phase 2 : étude des performances de LS sans NPE

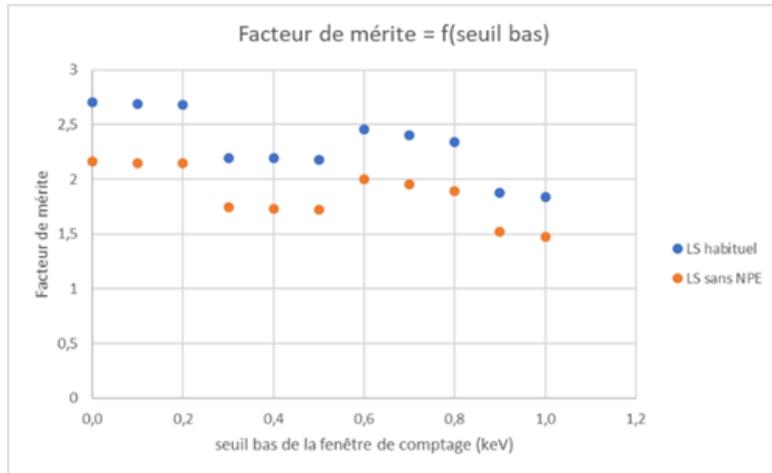
- Evaluation de l'impact de la formulation des nouveaux LS
- Définition d'une méthodologie d'évaluation des performances analytiques :
 - Protocole pour réaliser les différents tests nécessaires à leur qualification,
 - Sollicitation des 3 GT de la CETAMA pour établir un protocole commun.
- Comparaison avec le LS usuel dans les conditions de travail habituelles des laboratoires (fenêtre d'énergie, temps de comptage...)
- Méthodologie en 5 étapes pour déterminer les paramètres d'intérêt :
 - Le facteur de mérite,
 - Le BdF pour différents temps de comptage,
 - L'efficacité,
 - Le seuil de décision et la limite de détection,
 - L'exactitude (justesse et fidélité).
- Utilisation de solutions de RN β certifiées par le LNHB (*) pour la réalisation des tests

(*) Laboratoire National Henri Becquerel du CEA-LIST

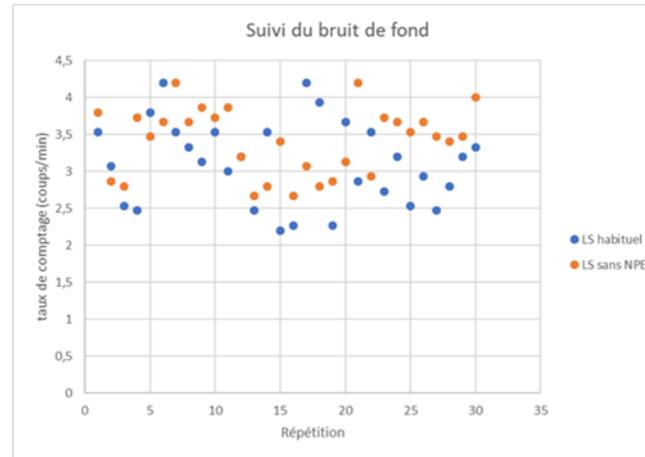
Premiers exemples de résultats obtenus

(compteur Tricarb de Perkin Elmer – géométrie 10/10 - Prosafe LT+ et Ultimagold LLT)

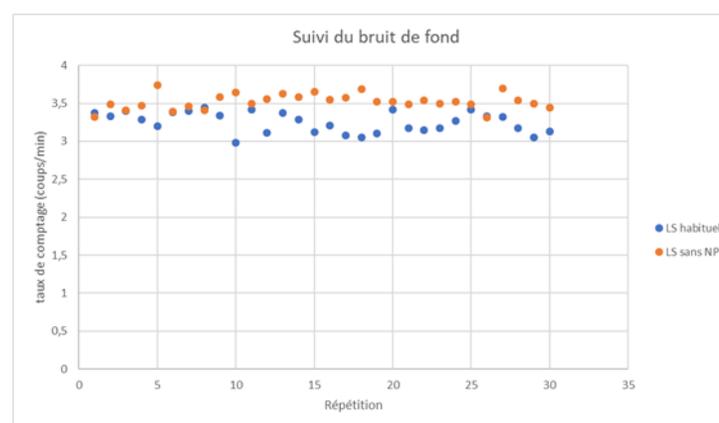
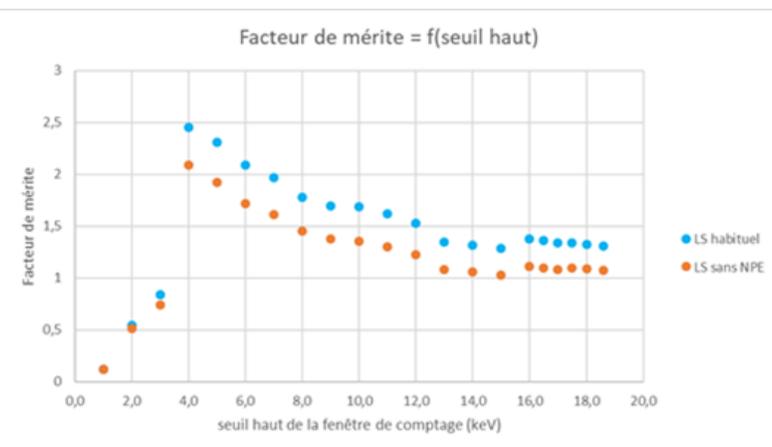
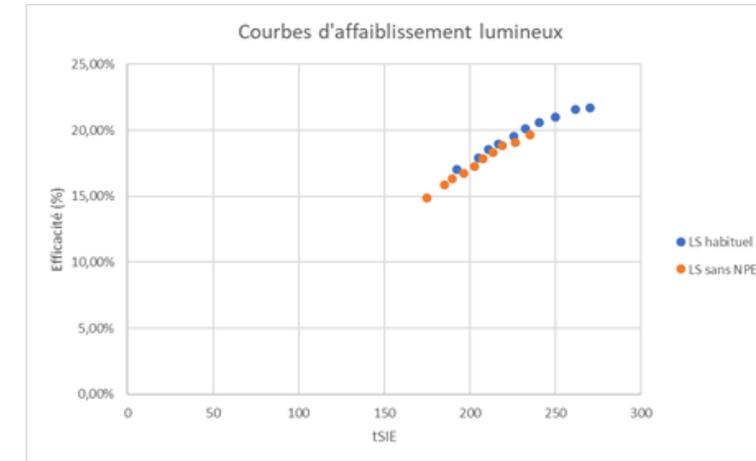
Facteur de mérite



Bruit de fond (temps court et long)



Affaiblissement lumineux



Les tendances :

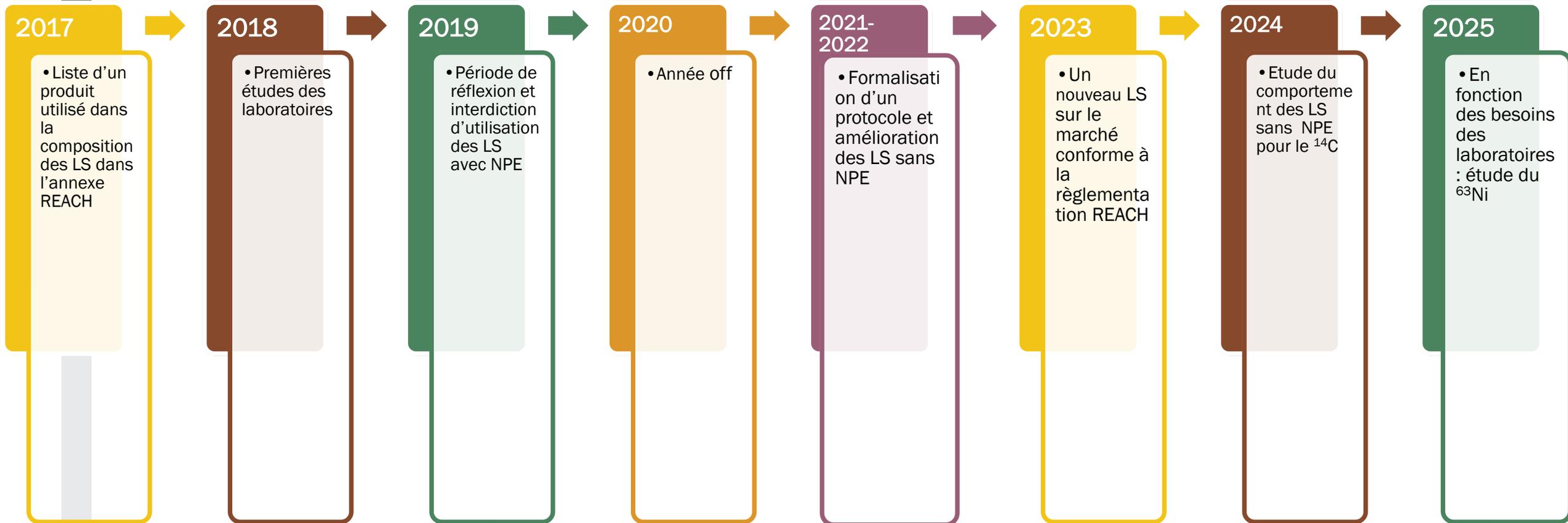
- Gamme d'énergie de mesure identique pour LSC avec ou NPE
- Bruit de fond temps court (15 min) identique
- Bruit de fond temps long (200 min) stable au court du temps
- Efficacité du milieu moins bon (perte de 15%)

A confirmer par le dépouillement des fichiers fournies par les laboratoires participants

Premiers REX et conséquences sur les pratiques actuelles

- Planification de cette étude en plusieurs sessions pour que les laboratoires réalisent ces tests dans des conditions optimum bien adaptée,
 - Premier RN β testé : tritium,
 - Deux domaines d'activités (installations ou environnement),
- Des précisions doivent être apportées dans le protocole opératoire,
- Quelques adaptations nécessaires pour les laboratoires travaillant en SQPE (compteurs Quantulus),
- Certaines performances analytiques des nouveaux LS impactent les durées de comptage dédiées à l'analyse du tritium,
- Les pratiques analytiques devront évoluer pour garder des performances analogues avec les LS sans NPE,

Conclusions et perspectives



- ^3H (Energie $\beta_{\text{max}} = 18,6 \text{ keV}$)
- ^{14}C (Energie $\beta_{\text{max}} = 156 \text{ keV}$)
- ^{63}Ni (Energie $\beta_{\text{max}} = 6 \text{ keV}$)

Merci de votre attention

