

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 685 495

(21) N° d'enregistrement national :

92 13424

(51) Int Cl<sup>5</sup> : G 01 T 1/204

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 06.11.92.

(71) Demandeur(s) : WALLAC OY — FI.

(30) Priorité : 08.11.91 FI 915285.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 25.06.93 Bulletin 93/25.

(72) Inventeur(s) : Webb Stuart, Yrjönen Tapio, Stark Tuula et Oikari Timo.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.

(73) Titulaire(s) :

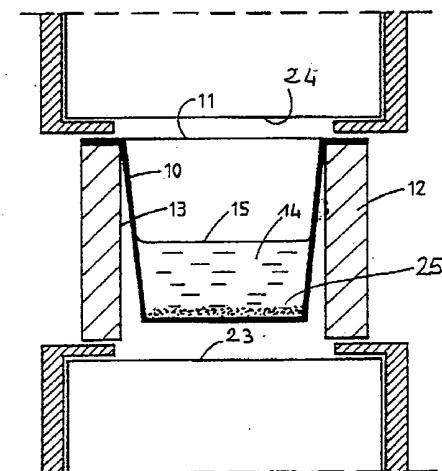
(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire : Cabinet Lemoine et Bernasconi.

(54) Procédé permettant d'effectuer une mesure sur un échantillon dans un compteur de scintillations en phase liquide et compteur utilisé dans ce procédé.

(57) Dans ce procédé, l'échantillon (14) est un mélange du spécimen à analyser et d'un agent scintillateur liquide ou solide et est soumis à une mesure en utilisant des photodéTECTeurs (23, 24), par exemple des tubes photomultiplicateurs ou analogues, disposés de part et d'autre de l'échantillon et fonctionnant en simultanéité.

Suivant l'invention, on effectue des mesures sur des échantillons asymétriques (14) en déterminant le nombre des impulsions de scintillation simultanées qui sont comptées, en utilisant les deux photodéTECTeurs (23, 24) disposés de part et d'autre de l'échantillon et fonctionnant en simultanéité, et en déterminant l'amplitude et la répartition des hauteurs des impulsions de scintillation en n'utilisant qu'un seul photodéTECTeur (23, 24).



FR 2 685 495 - A1



Procédé permettant d'effectuer une mesure sur un échantillon dans un compteur de scintillations en phase liquide et compteur utilisé dans ce procédé

La présente invention concerne un procédé permettant d'effectuer une mesure sur un échantillon dans un compteur de scintillations en phase liquide, selon lequel on mélange l'échantillon à analyser avec un agent scintillateur liquide ou solide et on effectue une mesure à l'aide de deux photodétecteurs, par exemple deux tubes photomultiplicateurs ou analogues, ces photodétecteurs travaillant en simultanéité et étant disposés de part et d'autre de l'échantillon.

Ainsi que cela est bien connu, la méthode de comptage des scintillations en phase liquide est utilisée couramment pour effectuer une mesure sur des isotopes radioactifs, par exemple le tritium et le carbone 14, qui émettent des particules bêta à faible énergie ou analogues. L'intervalle d'émission des particules bêta à faible énergie de l'échantillon est en général d'au plus quelques dizaines de micromètres. On doit par conséquent placer l'échantillon à analyser en contact direct avec l'agent scintillateur liquide ou solide, soit en dissolvant cet échantillon dans des molécules, émettrices de scintillations, de l'agent scintillateur, soit en fixant cet échantillon sur des particules émettrices de scintillations en utilisant des réactions particulières de liaison. Dans cette opération d'interaction, la plus grande partie de l'énergie cinétique des particules bêta soumises à l'interaction est absorbée par le solvant ou agent scintillateur, puis transférée à l'agent ou soluté scintillateur qui émet des photons de scintillation dont le nombre est proportionnel à l'énergie des particules bêta soumises à l'interaction.

Ces photons de scintillation sont détectés habituellement à l'aide de deux tubes photomultiplicateurs travaillant en simultanéité qui convertissent les photons en impulsions électriques. La méthode de simultanéité élimine le bruit thermique des tubes photomultiplicateurs. Les hauteurs des impulsions provenant de l'échantillon sont proportionnelles au nombre des photons de scintillation émis et donc proportionnelles à l'énergie des particules bêta soumises à l'interaction. On procède habituellement à une sommation des impulsions provenant des deux tubes photomultiplicateurs.

Etant donné que les énergies des particule bêta émises sont réparties d'une manière qui est caractéristique de la désintégration bêta de l'isotope soumis au comptage, on obtient, à l'aide de l'analyseur multicanaux faisant partie du compteur, un spectre continu correspondant à la répartition de l'énergie des particules bêta émises. Ce spectre continu possède certaines propriétés caractéristiques, par exemple un compte total, un nombre de comptes dans une certaine "fenêtre de comptage" ou domaine de canaux de l'analyseur multicanaux, un point

extrême, une valeur maximale et un barycentre, c'est-à-dire le centre de gravité du spectre obtenu. On peut calculer les canaux de l'analyseur multicanal dans lesquels le point extrême, la valeur maximale et le barycentre sont situés, ce qui signifie qu'on peut déterminer les coordonnées des canaux correspondant à ces paramètres. On utilise en général les coordonnées du canal correspondant au barycentre de la somme des spectres comme mesure de la valeur d'extinction présentée par l'échantillon.

Le rendement de comptage d'un compteur de scintillations en phase liquide désigne le rendement avec lequel le dispositif de comptage détecte les particules bêta émises par l'échantillon à analyser.

Lorsqu'on mesure les activités d'échantillons à l'aide de compteurs de scintillations en phase liquide, un problème de base réside dans la réduction du rendement du comptage qui est due à l'extinction se produisant dans l'échantillon. Il existe deux types d'extinction : l'extinction chimique et l'extinction par la couleur. L'extinction chimique est un phénomène dans lequel les impuretés chimiques présentes dans l'échantillon gênent la réaction se produisant entre les particules bêta et l'agent scintillateur en empêchant la production de photons, ce qui réduit le rendement du comptage. En revanche, dans l'extinction par la couleur, des impuretés contenant des substances colorantes absorbent les photons des scintillations, ce qui réduit le rendement du comptage.

Etant donné que l'extinction réduit le nombre de photons de scintillation, le spectre se déplace aussi vers des canaux plus bas de l'analyseur multicanal. On peut par conséquent utiliser comme paramètre d'extinction un facteur numérique approprié décrivant la position du spectre, par exemple le point extrême, le point du maximum ou le barycentre.

Il est connu que, dans le comptage des scintillations en phase liquide, la réduction du rendement du comptage qui est due à l'extinction se produisant dans l'échantillon peut être corrigée en utilisant une courbe d'extinction qui décrit la relation entre le rendement du comptage et la valeur d'extinction présentée par l'échantillon. Le problème qui se pose réside dans le fait que les courbes d'extinction correspondant à des échantillons à extinction chimique et celles correspondant à des échantillons à extinction par la couleur ne sont pas exactement identiques.

Le brevet US-A-4 700 072 décrit un procédé selon lequel la différence se présentant dans les rendements de comptage entre un échantillon à extinction par la couleur et un échantillon à extinction purement chimique peut être corrigée en utilisant le fait que les substances colorantes présentes dans l'échantillon provoquent une variation du rapport des hauteurs d'impulsion qui sont détectées

par les tubes photomultiplicateurs travaillant en simultanéité. La raison de cette variation réside dans le fait que les photons de scintillation parcouruent dans la solution colorée de l'échantillon un trajet qui est plus long pour atteindre l'un des tubes photomultiplicateurs que pour atteindre l'autre, de sorte que le premier détecte moins de photons que le second, étant donné qu'une partie des photons est perdue, ces photons étant absorbés dans la solution pendant le trajet.

Le brevet US-A-5 061 853 décrit un compteur de scintillations en phase liquide qui effectue un comptage sur des échantillons déposés sur des plaques à cuvettes qui sont placées horizontalement, la mesure étant effectuée sur les échantillons à l'aide de tubes photomultiplicateurs qui sont disposés au-dessus et au-dessous de la plaque à cuvettes contenant les échantillons, les deux tubes photomultiplicateurs travaillant en simultanéité. Un exemple d'un compteur de ce type est le Wallac 1450 MicroBeta fabriqué par Wallac Oy, Finlande. Dans ce compteur, le barycentre de la somme des spectres fournis par deux tubes photomultiplicateurs travaillant en simultanéité est utilisé pour déterminer la valeur d'extinction existant dans l'échantillon.

Un autre compteur de scintillations en phase liquide qui sert à effectuer un comptage sur des échantillons déposés sur des plaques à cuvettes qui sont placées horizontalement est présenté dans la demande de brevet européen n° 90 114 090.5 (EP-0 425 767 A1). Cette demande présente un compteur de scintillations en phase liquide qui effectue des mesures sur des échantillons déposés sur des plaques à cuvettes, avec un seul tube photomultiplicateur détectant les scintillations provenant de chaque échantillon. Au lieu d'utiliser la méthode de simultanéité, on réduit le bruit de fond des tubes photomultiplicateurs à l'aide d'un dispositif de comptage qui procède à une discrimination entre les impulsions attribuables à des événements qui sont liés aux échantillons et les impulsions attribuables à des événements qui ne le sont pas, tels que le bruit des tubes photomultiplicateurs, en déterminant si un nombre choisi d'impulsions électriques se présente dans un intervalle de temps fixé à l'avance.

Le brevet finlandais n° 86 345 présente un procédé selon lequel on détermine la différence entre le rendement de comptage correspondant à l'échantillon à analyser et celui correspondant à un échantillon présentant une extinction purement chimique. Dans ce brevet, le procédé présenté calcule et corrige la différence existante entre les rendements de comptage en mesurant, avant ou après la mesure effective du comptage de scintillations en phase liquide, l'extinction d'une impulsion lumineuse se propageant dans l'échantillon, cette mesure étant obtenue à l'aide d'un dispositif photométrique placé dans le compteur de scintillations en phase liquide. La valeur d'extinction mesurée par le dispositif photométrique est

utilisée pour corriger l'extinction dans la mesure de scintillations en phase liquide.

Certaines difficultés se présentent dans l'utilisation de l'un et l'autre des procédés décrits ci-dessus. Des problèmes notables se posent lorsqu'on effectue des mesures sur des plaques à cuvettes qui sont placées horizontalement dans un compteur de scintillations en phase liquide d'un type technique normal utilisant la méthode de simultanéité. Outre la différence existant entre les échantillons à extinction par la couleur et les échantillons à extinction chimique, il existe aussi d'autres sources d'erreur, par exemple l'asymétrie verticale de l'échantillon soumis au comptage. Une asymétrie verticale est par exemple provoquée dans l'échantillon lorsque les particules d'agent scintillateur auxquelles l'échantillon à analyser est lié précipitent au fond de la cuvette d'échantillon.

La présente invention a pour but de fournir un procédé nouveau qui permette de résoudre les problèmes décrits ci-dessus et qui soit différent des procédés classiques utilisant la technique classique. Le procédé nouveau doit pouvoir être utilisé dans un compteur de scintillations en phase liquide qui effectue des mesures sur des échantillons disposés sur une plaque à cuvettes qui est placée horizontalement, en utilisant le comptage en simultanéité.

L'invention a pour objet un procédé permettant d'effectuer une mesure sur un échantillon dans un compteur de scintillations en phase liquide, selon lequel l'échantillon est un mélange du spécimen à analyser et d'un agent scintillateur liquide ou solide et est soumis à une mesure en utilisant des photodétecteurs, par exemple des tubes photomultiplicateurs ou analogues, disposés de part et d'autre de l'échantillon et fonctionnant en simultanéité, caractérisé en ce qu'on effectue des mesures sur des échantillons asymétriques en déterminant le nombre des impulsions de scintillation simultanées qui sont comptées, en utilisant les deux photodétecteurs disposés de part et d'autre de l'échantillon et fonctionnant en simultanéité, et en déterminant l'amplitude et la répartition des hauteurs des impulsions de scintillation en n'utilisant qu'un seul photodétecteur.

L'invention concerne donc un procédé qui détermine le rendement du comptage pour des échantillons asymétriques en utilisant le nombre d'impulsions simultanées, tandis que la valeur d'extinction de l'échantillon est déterminée en utilisant uniquement le spectre d'impulsions qui est recueilli dans le tube photomultiplicateur supérieur (ou inférieur). La technique classique consiste à déterminer la valeur d'extinction existant dans l'échantillon en utilisant la somme des spectres des deux tubes photomultiplicateurs.

Dans le présent préambule, ainsi que, plus loin, dans la description de l'invention qui suit, le terme "échantillon" désigne un mélange du spécimen à analyser et de l'agent scintillateur liquide ou solide, cet échantillon étant déposé dans

une cuvette pour échantillon ou analogue.

L'invention a pour objet un compteur de scintillations en phase liquide permettant d'effectuer une mesure sur un échantillon formé d'un mélange du spécimen à analyser et d'un agent scintillateur liquide ou solide, comprenant deux photodétecteurs, tubes photomultiplicateurs ou analogues, disposés de part et d'autre de l'échantillon et fonctionnant en simultanéité, caractérisé en ce que les photodétecteurs disposés de part et d'autre d'un échantillon asymétrique et fonctionnant en simultanéité ne mesurent que le nombre des impulsions de scintillation et en ce qu'un seul photodétecteur mesure l'amplitude des impulsions.

L'invention est décrite à l'aide de l'exemple qui suit, en se reportant aux dessins annexés dont :

la figure 1 représente une vue de face, en coupe, de la chambre de comptage du compteur de scintillations en phase liquide entre les tubes photomultiplicateurs duquel est disposé un échantillon asymétrique,

la figure 2 représente le rendement de comptage en fonction du barycentre de la somme des spectres simultanés des deux tubes photomultiplicateurs, supérieur et inférieur, rendement que l'on obtient lorsqu'on mesure deux échantillons colorés, jaune et rouge, asymétriques dans le sens vertical, si on utilise la méthode classique de comptage simultané, et

la figure 3 est une représentation du rendement de comptage qui est analogue à celle de la figure 2, mais lorsqu'on utilise la méthode de comptage simultané conforme à la présente invention, les courbes représentant les rendements de comptage en fonction du barycentre du spectre mesuré uniquement à l'aide du tube photomultiplicateur supérieur.

La figure 1 représente une vue en coupe du compteur de scintillations en phase liquide qui comprend un récipient d'échantillon 10. Le récipient 10 contient un échantillon 14 qui est un mélange du spécimen à analyser et d'agent scintillateur liquide ou solide. Des tubes photomultiplicateurs 23 et 24, disposés au-dessous et au-dessus du récipient 10 de l'échantillon, servent à mesurer les impulsions de scintillation émises par l'échantillon 14.

Dans le procédé classique de comptage de scintillations en phase liquide, les impulsions de scintillation émises par l'échantillon 14 sont mesurées par les deux tubes photomultiplicateurs 23 et 24 qui travaillent en simultanéité et les impulsions font l'objet d'une sommation. Toutefois, si l'échantillon 14 est asymétrique dans le sens vertical, les impulsions atteignant le tube photomultiplicateur supérieur et le tube photomultiplicateur inférieur ne sont pas égales. L'échantillon 14 de la figure 1 est asymétrique dans le sens vertical parce qu'il existe un précipité 25 sur le fond du récipient 10 de l'échantillon.

Conformément à la présente invention, seul le nombre des impulsions de scintillation provenant de l'échantillon 14 est mesuré en utilisant à la fois les tubes photomultiplicateurs inférieur 23 et supérieur 24 qui fonctionnent en simultanéité. L'amplitude des impulsions de scintillation et la répartition des hauteurs de ces impulsions sont déterminées en utilisant uniquement un seul photodétecteur, par exemple à la figure 1 le tube photomultiplicateur supérieur 24.

La figure 2 représente un exemple des courbes de résultats d'une opération de mesure dans laquelle des échantillons asymétriques dans le sens vertical et faisant l'objet d'une extinction en couleur jaune ou rouge sont soumis à un comptage en utilisant la méthode classique de simultanéité, chaque courbe de résultats représentant le rendement de comptage en fonction du barycentre de la somme des spectres des deux tubes photomultiplicateurs, supérieur et inférieur. A la figure 2, le repère 10 désigne la courbe de résultats d'échantillons à extinction en couleur rouge et le repère 11 désigne la courbe de résultats d'échantillons à extinction en couleur jaune.

Dans le présent exemple, les échantillons des courbes 10 et 11 sont préparés sur une plaque à cuvettes, en polystyrène, dont les cuvettes sont à fond plat et ont un volume de 400 microlitres. Les courbes de résultats 10 et 11 ne se chevauchent pas et ont une pente élevée. Par conséquent, si on utilise, pour un calibrage, des échantillon asymétriques dans le sens vertical et à extinction en couleur rouge en standardisation et si on utilise ensuite la courbe de résultats 10 pour calculer les rendements de comptage d'échantillons asymétriques dans le sens vertical et à extinction en couleur jaune, les résultats seraient erronés. Du fait de la pente importante de la courbe 10, même le calcul des rendements de comptage pour des échantillons asymétriques dans le sens vertical et à extinction en couleur rouge serait difficile, étant donné que même la plus petite erreur se présentant dans la mesure de la valeur d'extinction de l'échantillon pourrait provoquer une erreur considérable dans le rendement de comptage lu à partir de la courbe.

La figure 3 représente des courbes de résultats correspondant aux courbes de la figure 2, mais les résultats de cette figure 3 étant obtenus en utilisant la méthode de comptage en simultanéité conforme à la présente invention. Les courbes représentent les rendements de comptage en fonction du barycentre du spectre d'impulsions mesuré par le tube photomultiplicateur supérieur. La courbe de résultats d'échantillons asymétriques dans le sens vertical et à extinction en couleur rouge est désignée par le repère 12 et la courbe correspondant à des échantillons à extinction en couleur jaune est désignée par le repère 13.

Les courbes de résultats 12 et 13 se correspondent beaucoup mieux que les

courbes 10 et 11 de la figure 2. En outre, les courbes 12 et 13 ont une pente beaucoup plus faible que les courbes correspondantes 10 et 11 de la figure 2. Par conséquent, la courbe standard résultant de mesures utilisant des échantillons asymétriques dans le sens vertical et à extinction en couleur rouge fournit, pour des échantillons asymétriques dans le sens vertical et à extinction en couleur jaune, des résultats notablement plus précis que la courbe 10 de la figure 2.

Le procédé et le compteur conformes à la présente invention ne sont pas limités à l'exemple présenté ci-dessus, mais l'invention englobe tous les procédés permettant d'effectuer une mesure à l'aide d'un compteur de scintillations en phase liquide réalisant une mesure sur des plaques à cuvettes à l'aide de la méthode de simultanéité, en utilisant, à la place de la somme des spectres fournis par les tubes supérieur et inférieur, le spectre d'un seul tube photomultiplicateur pour déterminer la mesure de la valeur d'extinction de l'échantillon. A titre d'exemple, si un morceau de filtre est placé sur le dessus de l'échantillon liquide, on obtient le résultat exact de mesure en mesurant l'amplitude des impulsions de scintillation et la répartition des hauteurs de ces dernières en utilisant uniquement le tube photomultiplicateur inférieur.

L'invention englobe aussi tous les procédés de comptage dans lesquels l'échantillon est à l'état solide. Un échantillon solide peut aussi être asymétrique et être mesuré à l'aide du procédé conforme à l'invention. Les échantillons peuvent aussi être placés dans n'importe quelle position et les photodétecteurs être orientés suivant n'importe quelle direction. Il serait évident pour un spécialiste que l'on peut apporter des modifications aux différentes applications de l'invention en restant dans le cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé permettant d'effectuer une mesure sur un échantillon dans un compteur de scintillations en phase liquide, selon lequel l'échantillon (14) est un mélange du spécimen à analyser et d'un agent scintillateur liquide ou solide et est soumis à une mesure en utilisant des photodétecteurs (23, 24), par exemple des tubes photomultiplicateurs ou analogues, disposés de part et d'autre de l'échantillon et fonctionnant en simultanéité, caractérisé en ce qu'on effectue des mesures sur des échantillons asymétriques (14) en déterminant le nombre des impulsions de scintillation simultanées qui sont comptées, en utilisant les deux photodétecteurs (23, 24) disposés de part et d'autre de l'échantillon et fonctionnant en simultanéité, et en déterminant l'amplitude et la répartition des hauteurs des impulsions de scintillation en n'utilisant qu'un seul photodétecteur (23 ou 24).

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'un échantillon liquide ou solide (14), disposé d'une manière asymétrique entre les photodétecteurs (23, 24), est soumis à une mesure à l'aide de ces deux photodétecteurs disposés au-dessous et au-dessus de l'échantillon et fonctionnant en simultanéité et en ce que le rendement de comptage est déterminé en utilisant le nombre des impulsions simultanées comptées à l'aide des photodétecteurs inférieur et supérieur, tandis que la valeur d'extinction de l'échantillon est déterminée à l'aide d'un seul photodétecteur, inférieur ou supérieur.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'amplitude des impulsions fournies par l'échantillon asymétrique (14) est déterminée en utilisant uniquement le photodétecteur supérieur (24).

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'amplitude des impulsions fournies par l'échantillon asymétrique (14) est déterminée en utilisant uniquement le photodétecteur inférieur (23).

5. Compteur de scintillations en phase liquide permettant d'effectuer une mesure sur un échantillon (14) formé d'un mélange du spécimen à analyser et d'un agent scintillateur liquide ou solide, comprenant deux photodétecteurs (23, 24), tubes photomultiplicateurs ou analogues, disposés de part et d'autre de l'échantillon et fonctionnant en simultanéité, caractérisé en ce que, dans ce compteur, les photodétecteurs (23, 24) disposés de part et d'autre d'un échantillon asymétrique (14) et fonctionnant en simultanéité ne mesurent que le nombre des impulsions de scintillation et en ce qu'un seul photodétecteur mesure l'amplitude des impulsions.

6. Compteur de scintillations en phase liquide suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les photodétecteurs fonctionnant en simultanéité et disposés au-dessus et au-dessous de l'échantillon asymétrique mesurent uniquement le rendement de comptage et en ce que seul le photodétecteur supérieur ou inférieur

mesure la valeur d'extinction.

7. Compteur de scintillations en phase liquide suivant l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que le photodétecteur (24) situé au-dessus de l'échantillon asymétrique (14) mesure la répartition des hauteurs des impulsions.

8. Compteur de scintillations en phase liquide suivant l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que le photodétecteur (23) situé au-dessous de l'échantillon asymétrique (14) mesure la répartition des hauteurs des impulsions.

9. Compteur de scintillations en phase liquide suivant l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que deux photodétecteurs travaillant en simultanéité sont disposés au-dessus et au-dessous d'une plaque à cuvettes qui est placée horizontalement et dont les cuvettes (10) pour échantillon contiennent des échantillons asymétriques dans le sens vertical et en ce que les deux tubes photomultiplicateurs mesurent uniquement le nombre des impulsions de scintillation émises, tandis que le photodétecteur situé au-dessus de l'échantillon mesure uniquement la répartition des hauteurs des impulsions.

10. Compteur de scintillations en phase liquide suivant l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que, dans ce compteur de scintillations en phase liquide, l'échantillon liquide (14) placé dans une cuvette (10) pour échantillon est asymétrique dans le sens vertical, de sorte qu'il existe un précipité (25) au fond de la cuvette pour échantillon, et en ce que les tubes photomultiplicateurs situés au-dessus et au-dessous de l'échantillon mesurent en simultanéité uniquement le nombre des impulsions de scintillation émises par l'échantillon, tandis que le tube photomultiplicateur situé au-dessus de l'échantillon mesure la répartition des hauteurs des impulsions.

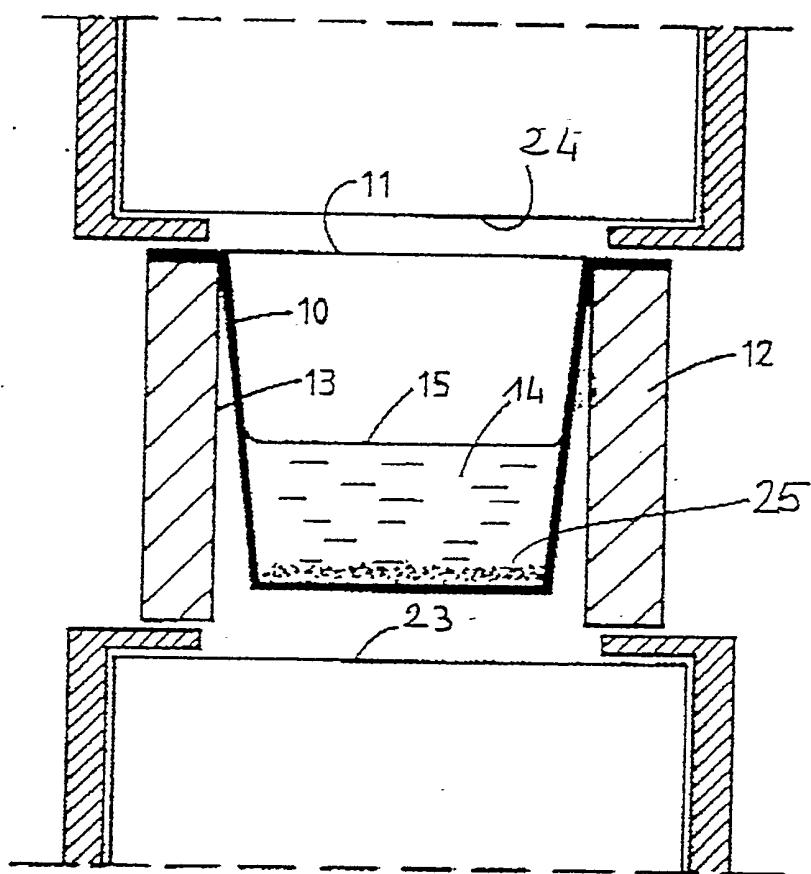


FIG. 1

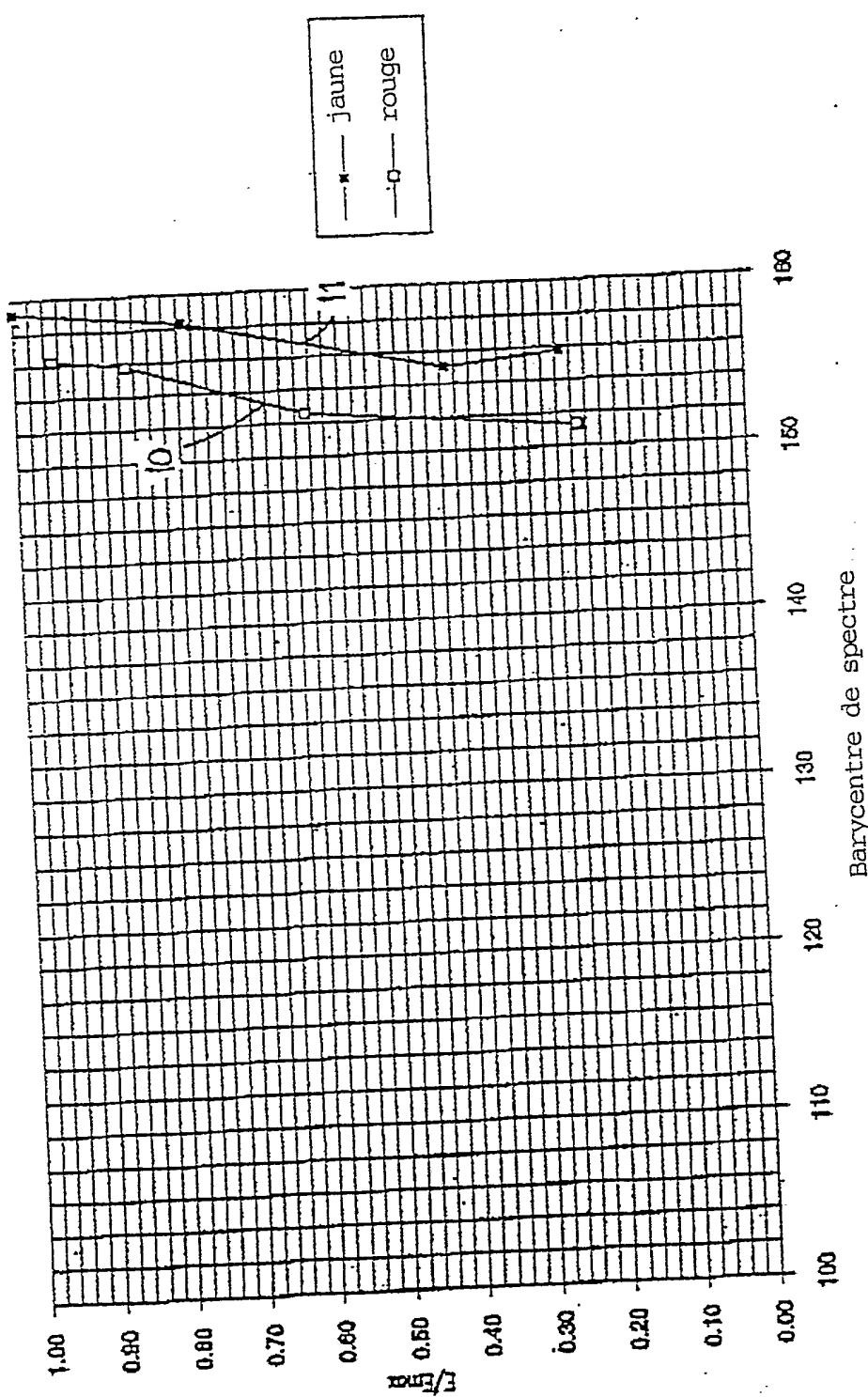


FIG. 2

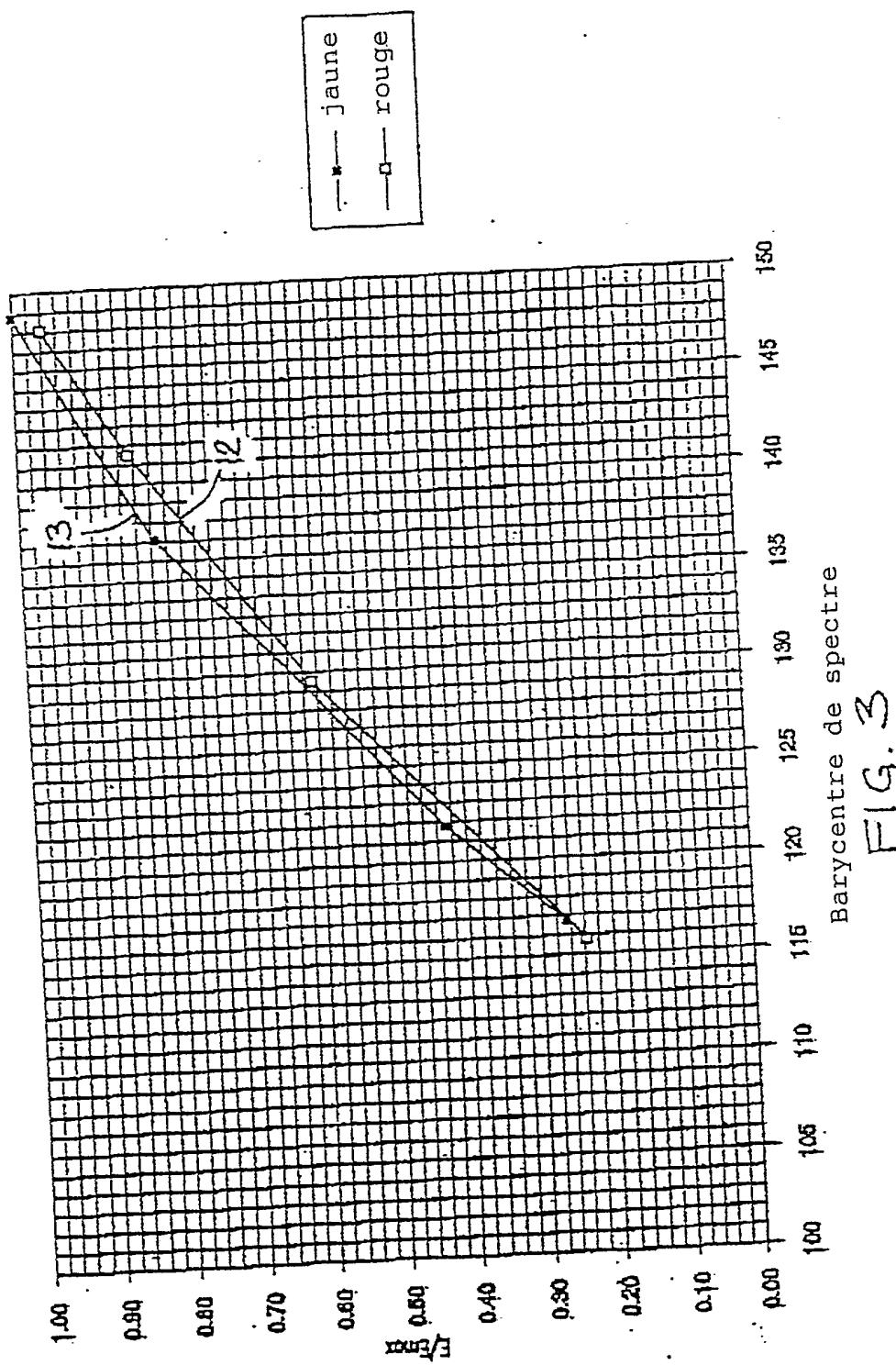


FIG. 3