ÉTUDE D'UN MÉLANGE DE RADIONUCLÉIDES ÉMETTEURS β

par Claudette BRIAND et Henry ROUX*

(manuscrit reçu le 15 avril 1967)

RÉSUMÉ

Nous nous sommes proposés de doser dans un mélange d'émetteurs β , d'énergie β maximale différente, l'activité correspondant à chaque constituant. Dans ces mélanges, l'activité de chaque radionucléide était le plus souvent inférieure à 500 pCi. Nous avons employé pour ce dosage la technique de spectrométrie par scintillation en milieu liquide d'OKITA.

Nous avons appliqué cette méthode au dosage du mélange de deux émetteurs β quelconques faiblement ou fortement énergétiques, puis au mélange de trois émetteurs β . Nous avons ainsi étudié seize mélanges différents à deux radionucléides et huit mélanges à trois radionucléides.

INTRODUCTION

S'il est possible, au moyen de la spectrométrie γ , d'identifier un mélange de deux ou plusieurs radionucléides émetteurs γ et d'en déterminer, il est vrai plus ou moins aisément, l'activité et s'il en est de même pour un mélange d'émetteurs α , cette analyse devient impossible avec un mélange d'émetteurs β .

On connaît, en effet, les difficultés de la spectrométrie β , difficultés inhérentes au fait que les rayons β émis par un radionucléide sont polycinétiques. Ces difficultés s'étendent évidemment à tous les émetteurs β , qu'ils soient émetteurs de particules β d'énergie faible ou élevée. Il en résulte qu'il est déjà difficile d'identifier deux émetteurs β d'énergie β maximale élevée dans un mélange et d'en déterminer les activités respectives, encore qu'il soit possible dans ces conditions par la méthode des écrans ou par spectrométrie avec cristaux de plastique adéquats, de résoudre ce problème, il est vrai plus théoriquement que pratiquement. Mais ce problème s'aggrave nettement, voire devient même insoluble, si l'un ou les deux émetteurs offrent des énergies β maximales faibles; c'est qu'en effet, aux difficultés que nous venons de signaler, se surajoutent celles dues à l'importante absorption de tels rayonnements.

L'apparition de la technique de la scintillation en milieu liquide a permis à OKITA [1] de résoudre très heureusement le problème limité au seul dosage d'un mélange d'émetteurs β et non à leur identification. Il est vrai que les mélanges

^{*} Laboratoire de Physique Médicale, Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Marseille.

étudiés par OKITA étaient très restrictifs, car essentiellement limités à deux constituants : le tritium et le carbone 14.

Nous avons pensé qu'il y avait un intérêt certain à étendre, à plus de deux radionucléides, d'ailleurs non nécessairement émetteurs β de faible énergie, la méthode d'OKITA qui a fait l'objet d'une remarquable étude critique de Gilbert LAUSTRIAT [2].

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

I - APPAREILLAGE :

OKITA et ses collaborateurs, ainsi que de nombreux auteurs japonais [3, 4] ont utilisé pour ce type d'expérimentation, le compteur à scintillation liquide Packard Tricarb Counter, modèle 314.

D'autres compteurs à scintillation tels le spectromètre Beckmann Sharp à trois canaux ou le modèle 6725 de Nuclear Chicago peuvent être utilisés.



FIG. I

Nous disposons de l'ensemble de détection de rayonnement β de faible énergie, de la firme « Elliott » type 6012, dont le schéma de principe (fig. 1) est le suivant :

Une scintillation est enregistrée simultanément par deux photomultiplicateurs PM_1 et PM_2 qui délivrent donc deux impulsions. Après amplification et discrimination, si leur valeur est supérieure à une valeur déterminée par les deux discriminateurs de seuil bas, elles se présenteront simultanément au circuit de coïncidence qui délivrera une impulsion de sortie. On élimine ainsi les impulsions parasites non appariées. L'impulsion de sortie attaque un circuit d'anticoïncidence dont la grille du monovibrateur du tube peut être bloquée par une impulsion dérivée du circuit 1 dans le circuit 1', si la valeur est supérieure au seuil de discrimination de seuil haut. Ainsi, seules fournissent une impulsion de sortie, les impulsions appariées qui ont une valeur comprise dans l'intervalle des deux seuils haut et bas (fenêtre).

Mélangeons un émetteur ß au liquide scintillant. Appliquons au photomultiplicateur PM₂, par exemple, une haute tension HV₂ de valeur constante et suffisante pour fournir des impulsions de hauteur supérieure au seuil bas du circuit 2 pour des rayons β peu énergétiques. Faisons croître ensuite la haute tension HV, du photomultiplicateur PM, : à partir d'un certain seuil, les impulsions correspondantes aux rayons β les plus énergétiques auront une valeur suffisante pour n'être pas discriminées par le seuil bas du circuit 1, mais insuffisante pour ne pas être transmises par le discriminateur seuil haut du circuit 3; il en résulte l'apparition d'impulsions de sortie à une cadence qui sera fonction du nombre de rayons β émis dans le même temps, c'est-à-dire à faible fréquence puisque nous sommes dans la partie la plus énergétique du spectre B. On comprend qu'au fur et à mesure qu'on augmente HV1 aux bornes de PM1, on fait apparaître dans la fenêtre des tranches d'impulsions correspondant à des tranches spectrales successives. On trace donc, classiquement, un spectre d'impulsions c'est-à-dire un véritable spectre énergétique de l'émetteur B. Il convient toutefois de remarquer que l'extrémité gauche de ce spectre correspondant aux plus faibles valeurs de HV_1 se rapporte aux rayons β les plus énergétiques tandis que l'extrémité droite se



FIG. 2

rapporte aux rayons β les moins énergétiques du spectre de l'élément. Le tracé d'un tel spectre permet de déterminer la valeur HVM correspondant au maximum de comptage, valeur caractéristique pour un radionucléide donné et évidemment d'autant plus élevée que l'énergie β moyenne du radionucléide est faible. Nous avons utilisé un volume d'environ 0,5 cm³ d'échantillon mélangé à 7 cm³ de liquide scintillant NE 220 à base de dioxane (7,8). Nous avons vérifié que la quantité d'échantillon introduite dans le liquide scintillant, à condition qu'elle n'excède pas 7 % du volume de celui-ci, proportion au-dessus de laquelle il se produirait un effet de « quenching » [5, 6], ne provoquait aucune modification de ces spectres d'impulsions. La largeur de la fenêtre que nous utilisons est de 20 volts.

2 - Etude des mélanges a deux émetteurs β:

Nous avons étudié, en utilisant la méthode d'OKITA, seize mélanges de types suivants : ³H-³²P; ⁶⁰Co-³²P; ¹⁴C-⁸⁹Sr; ¹⁴C-²⁰⁴Tl; ¹⁴C-³²P; ³H-⁸⁹Sr; ³H-²⁰⁴Tl; ³⁵S-³²P; ⁶⁰Co-⁸⁹Sr; ³H-⁶⁰Co; ⁶⁰Co-⁹⁰Sr; ³H-³⁵S.



Prenons pour exemple l'un des mélanges précédents que nous désignerons, pour plus de généralité, A + B et juxtaposons sur le même graphique les spectres d'impulsions de A et B. Ils offrent l'aspect suivant : (fig. 3)

Le déplacement de la fenêtre électronique sur ces spectres par variation des hautes tensions, permet de séparer spectrométriquement chaque émetteur. On réalise alors :

— Un premier comptage à une tension HT_1 , telle que la fenêtre se trouve dans la position 1 de la figure 3. Ce premier comptage N'_{1m} , (N est le nombre d'impulsions; m en indice indique que le résultat N' se rapporte à un échantillon du mélange; l'indice 1, qu'il s'agit d'un comptage à la tension HT_1 et l'indice prime, qu'il correspond à un taux de comptage, bruit de fond déduit), n'intéresse que l'émetteur A, car le spectre de l'émetteur B se trouve au-dessous du seuil de discrimination. Ayant déterminé, au préalable, l'efficacité de comptage pour A, avec un échantillon d'activité connue, R_{1A} , on en déduit ainsi l'activité X de A dans le mélange :

$$\mathbf{X}_{pCi} = \frac{\mathbf{N}_{1m}}{\mathbf{R}_{14} \times 5 \times 2,22}$$

Le temps de comptage est de 5 mn et on rappelle qu'un picocurie représente 2,22 dpm.

182

— Un deuxième comptage N'_{2m} s'effectue à une tension HT_2 telle que le spectre de B apparaisse dans la fenêtre et les impulsions dénombrées seront dues à la fois à A et B.

Chacun de ces deux radionucléides se caractérise à cette tension par un rendement R_{2A} et R_{2B} que l'on aura déterminé au préalable de la façon indiquée cidessus.

$$\mathbf{Y}_{p_{Ci}} = \frac{\mathbf{N'}_{2m} - (\mathbf{X} \times 5 \times 2, 22 \times \mathbf{R}_{2A})}{\mathbf{R}_{2B} \times 5 \times 2, 22}$$

Les hautes tensions HT_1 et HT_2 peuvent être choisies dans un large intervalle de tension sans apporter de changement notable aux résultats du dosage. Néanmoins, ces hautes tensions doivent être telles que les rendements soient convenables, c'est-à-dire au moins supérieurs à 8 %.

3 - MÉLANGE DE TROIS RADIONUCLÉIDES.

Huit mélanges de trois radionucléides des types suivants ont été étudiés : ³H_⁶⁰Co_⁸⁹Sr ; ³H_¹⁴C_³²P ; ³H_³⁵S_³²P ; ³H_⁶⁰Co_³²P ; ³H_¹⁴C_²⁰⁴Tl ; ³H_¹⁴C_⁸⁹Sr.

Indiquons tout d'abord que l'on classera les mélanges à trois radionucléides en deux catégories. Dans une première catégorie, nous rangerons les mélanges pour lesquels il n'y a jamais chevauchement des trois spectres d'impulsions à la fois. Dans la seconde catégorie, nous rangerons les mélanges pour lesquels le spectre d'impulsion fourni par l'élément le moins énergétique chevauche avec celui fourni par l'élément le plus énergétique, si bien qu'il y a, en fait, chevauchement des trois spectres. Nous placerons, par exemple, le mélange tritiumcarbone 14-phosphore 32 (fig. 4) dans la première catégorie, et le mélange tritiumcarbone 14-thallium dans la seconde (fig. 5).



— Mélange de la première catégorie (fig. 6).

On se ramène en fait à un mélange de deux isotopes. Le comptage N'_{1m} à HT_1 ne correspond qu'à des impulsions dues au radionucléide A; le comptage à HT_2 à celles dues à la fois au radionucléide A et B. On connaît donc ainsi l'activité de ces deux émetteurs X et Y comme pour un mélange de deux radioisotopes.



Un troisième comptage N'_{3m} dénombrera les impulsions dues à B et C. On en déduit facilement l'activité de C soit :



— Mélange de la deuxième catégorie (fig. 7).

Ce deuxième cas est identique au précédent, la fenêtre occupant les positions 1 et 2 correspondant aux tensions HT_1 et HT_2 . Par contre, la position de la fenêtre qui permet d'atteindre dans de bonnes conditions de comptage l'activité du radionucléide C est telle que les impulsions alors dénombrées N'_{3m} proviennent des trois émetteurs A, B et C, l'activité Z de C est alors égale à :

$$Z_{pCi} = \frac{N_{3m} - (X \times 5 \times 2,22 \times R_{3A}) - (Y \times 5 \times 2,22 \times R_{3B})}{R_{3C} \times 5 \times 2,22}$$

Ce second cas est le plus défavorable car les erreurs commises sur la détermination des activités des émetteurs d'énergie β maximale la plus élevée et d'énergie intermédiaire s'ajoutent pour le calcul de l'erreur commise sur l'activité de l'émetteur d'énergie la plus faible.

184

4 - PRÉCISION STATISTIQUE DES RÉSULTATS :

Si on considère, par exemple, un mélange de 171 pCi de ⁸⁹Sr, 134 pCi de ¹⁴C et 328 pCi de ³H, les erreurs statistiques relatives $\frac{e_x}{X}$; $\frac{e_y}{Y}$ et $\frac{e_z}{Z}$ sont respectivement égales à 2 %, 5 % et 8 %.

C'est, en fait, l'erreur commise sur l'étalonnage des sources, le plus souvent égale à 3 %, qui constitue la partie la plus importante de l'erreur commise.

RÉSULTATS OBTENUS

Nous portons aux tableaux 1 et 2 les résultats que nous avons obtenus au cours de l'étude de seize mélanges à deux constituants et huit mélanges à trois constituants. Nous ferons également figurer sur ces tableaux les erreurs totales commises sur leurs activités.

Pour chaque mesure, trois à six comptages ont été effectués. Très généralement, l'activité de chaque radionucléide dans un mélange était inférieure à 500 pCi; on a néanmoins vérifié que des activités plus importantes n'entraînaient pas une augmentation de l'erreur.

Plusieurs mélanges identiques ont été étudiés afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus.

Constituants des mélanges		Activités réelles en pCi		Act retro expérime	ivités ouvées entalement	Erreurs commises sur les activités		
Α	в	A	в	Α	В	Α	в	
						%		
32P	³ H	515	4 920	516	5 000	< 1	1,6	
32P	60Co	252	432	254	450	< т	4,1	
1) ⁸⁹ Sr	14C	605	160	605	175	< 1	9,4	
2) ⁸⁹ Sr	14C	61	160	64	162	4,9	< 1	
$1)^{204}$ Tl	14C	366	193	376	192	2,7	< 1	
2) ²⁰⁴ Tl	14C	305	160	297	158	2,3	< 1	
3) ²⁰⁴ Tl	14C	307	160	303	165	< 1	3,1	
³² P	14C	167	160	167	168	< 1	5	
⁸⁹ Sr	зH	129	492	128	495	< 1	< 1	
14C	зH	160	820	148	785	7,5	4,2	
204 T1	3H	369	328	366	283	< 1	13,5	
32P	35S	273	148	300	149	10,3	< 1	
⁸⁹ Sr	60Co	605	270	650	266	7,4	1,5	
60Co	зH	432	3 280	418	3 260	3,2	< 1	
90Sr - 90Y	60Co	1 050	324	1 015	362	3.3	11,7	
35S	⁸ H	412	328	367	346	10,8	5.5	

TABLEAU 1

MÉLANGE A DEUX CONSTITUANTS

TABLEAU 2

Constituants des mélanges			Activités réelles en pCi			Activités retrouvées expérimentalement			Erreurs commises sur les activités		
Α	в	С	Α	в	С	A	в	с	A	в	С
-										%	
89Sr	60Co	³ H	295	213	328	290	223	373	1,7	3,7	13,7
32P	14C	³ H	120	160	440	106	175	492	11,6	9,4	11,8
32P	35S	³ H	147	100	328	144	110	320	2	10	2,4
32P	60Co	³ H	245	216	308	275	210	267	12,3	2,8	13,3
1) ²⁰⁴ Tl	14C	3H	246	130	325	256	145	289	4,5	11,5	II
2) ²⁰⁴ Tl	14C	³ H	245	128	326	270	130	354	10	1,5	8,6
1) ⁸⁹ Sr	14C	³ H	171	134	328	169	146	290	I	9	11,6
2) ⁸⁹ Sr	14C	³ H	336	128	328	347	129	300	3,3 <	< 1	8,5

MÉLANGE A TROIS CONSTITUANTS

CONCLUSION

En conclusion, les résultats expérimentaux que nous avons obtenus établissent qu'il est possible de déterminer l'activité d'émetteurs β durs ou mous dans les mélanges comprenant deux ou trois de ces émetteurs.

L'erreur commise sur l'activité la plus fautive dans un mélange, en général sur l'activité de l'émetteur β le plus mou, s'est révélée le plus souvent de l'ordre de 10 %. La précision de cette méthode est donc comparable à celle de la plupart des méthodes radiochimiques, mais elle présente évidemment sur ces dernières, d'une part l'avantage d'une extrême rapidité, d'autre part, elle ne présente aucun danger d'altération chimique pour l'échantillon. Une des applications pratiques les plus importantes de cette technique peut être le triple marquage de certaines molécules en biologie, en particulier par des mélanges de ³H, ¹⁴ C, ³²P, ³⁵S et ⁵⁹Fe.

L'inconvénient de cette méthode est le fait qu'elle ne peut être utilisée dans le cas où les émetteurs ont des énergies β maximales trop voisines. En effet, les spectres étant pratiquement confondus, l'émetteur β le moins énergétique ne peut être éliminé du premier comptage, tout en conservant un rendement convenable pour le plus énergétique. De ce point de vue, les émetteurs β que nous avons utilisés peuvent être classés en trois groupes :

- Les émetteurs β mous, comme le tritium, le nickel 63 d'énergie β maximale inférieure à 0,1 MeV.
- Les émetteurs d'énergie β maximale comprise entre 0,1 et 0,4 MeV : ¹⁴C, ³⁵S, ⁶⁰Co.
- Enfin, les émetteurs β durs d'énergie β maximale supérieure à 0,4 MeV.

La méthode d'OKITA est inapplicable pour le dosage d'un mélange de radionucléides appartenant au même groupe. La différence entre les tensions HV₁M caractéristiques des radionucléides doit être d'environ 150 volts pour que la méthode reste applicable.

BIBLIOGRAPHIE

- OKITA G.T., KABARA J.J. et RICHARSON F. « Assaying Compounds containing ³H and ¹⁴C». Nucléonics 1957, 15, nº 6, 111.
- [2] LAUSTRIAT G. « Détection des rayons β de faible énergie, à l'aide des compteurs à scintillations liquides ». Revue de Médecine de Toulouse, 1965, nº 2, 147-162.
- [3] KASIDA Y., YAMAZAKI M. et IWAKURA T. «¹⁴C and ³H Measurement with use of liquid Scintillation Counting». Radioisotopes Japan Association 1961, 10, 1, 27, 7.
- [4] KASIDA Y., IWAKURA T. et MORISAKI N. In the 5 th Japan Conference of Radioisotopes, Tokyo 1963, May 21-23.
- [5] BRUNO G.A. et CHRISTIAN J.E. Anal. Chem. 1961, 33, 650.
- [6] PENG G.T. « Correction of quenching in liquid Scintillation Counting of Homogeneous sample containing both Carbon 14 and Tritium by extrapolation Method». *Analytical Chemistry U.S.A.* 1964, 36, 13, 2456-2461.
- [7] FURST M., KALLMANN H. et BROWN F. Nucleonics 1955, 13, nº 4, 58.
- [8] FARMER E.C. et BERNSTEIN J.A. Science, 1952, 115, 460.
- [9] BRIAND Claudette. Thèse Doctorat d'Etat en Pharmacie, Marseille 1967.