

Seuil de décision et limite de détection : estimation, interprétation et optimisation 2^e partie : application aux spectres alpha uranium urinaire

A. VIVIER¹, R. FOTTORINO², B. ROUSSE³

(Manuscrit reçu le 7 janvier 2010, accepté le 2 avril 2010)

RÉSUMÉ

Cette seconde partie s'appuie sur les principes de détermination et d'optimisation des seuils de décision (SD) développés dans la première partie. Il s'agit d'une application de ces principes sur des spectres alpha de type uranium urinaire, au sein d'un laboratoire d'analyses de biologie médicale. Nous avons vu que l'un des paramètres principaux dans l'évaluation de SD était la détermination la plus précise possible du bruit de fond. La difficulté essentielle est ici d'estimer sur les spectres échantillons la valeur du bruit de fond dans les régions d'intérêt des trois isotopes ²³⁴U – ²³⁵U et ²³⁸U. Ces difficultés proviennent des très faibles valeurs de comptages ainsi que des traînes générées par les phénomènes d'atténuation en énergie dans les échantillons. L'amélioration des SD et des limites de décision (LD) a pu être obtenue par l'optimisation du marquage des zones d'intérêt ainsi que l'optimisation de l'activité du traceur utilisé pour déterminer le rendement chimique de la technique mise en œuvre. Cette étude s'est concrétisée par la réalisation d'une interface de présentation des résultats d'analyse, couplée à un logiciel de spectrométrie alpha, permettant aux utilisateurs de disposer des informations nécessaires et suffisantes pour juger au mieux et au plus bas niveau possible d'une éventuelle contamination interne.

ABSTRACT

Threshold decision and detection limit: determination, interpretation and optimization. 2nd part: application to the urinary uranium alpha spectra.

This article presents an application of the principles of determination, use and optimization of the decision threshold (previously described in the companion article) to the alpha spectra of uranium from urine samples in a biological analysis laboratory. We previously showed that one of the main parameters for the evaluation of the decision threshold is the background determination. In the present case, the main difficulty is to estimate background values in the areas of interest for the three isotopes of interest, U-234, U-235 and U-238, on sample spectra. The difficulties arise both from the very low values of counts and from peak degradation induced by energy attenuation in the samples. The improvement of both the detection threshold and detection limit was obtained by a better definition of the region of interest and an optimization of the tracer activity used for the calculation of measurement efficiency. This study resulted in the setting up of an interface for the presentation of results. This interface was associated with alpha spectrometry software in order to deliver the necessary and sufficient information to determine the occurrence of an internal contamination at the lowest possible level.

Keywords: Decision threshold / detection limits / alpha spectrometry / measurement optimization

¹ CEA, Institut National des Sciences et Techniques nucléaires, Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

² CEA, Laboratoires d'analyse bio-médicale LABM Centre de Cadarache, 13115 Saint-Paul Lez Durance, France.

³ Société Automatismes et Mesures, Parc d'activité de Vausbesnard, 91410 Dourdan, France.

1. Introduction

La mesure d'activité dans les selles et dans les urines d'actinides tels que uranium, plutonium, américium, curium, nécessite d'atteindre des limites de détection très basses, inférieures à 1 mBq pour permettre une interprétation dosimétrique fine. Cette contrainte impose des temps de comptages longs, de l'ordre de 3 jours. Diminuer les limites de détection d'un facteur 2 en ne jouant que sur le paramètre « temps de comptage » nécessiterait alors d'effectuer des comptages de 12 jours, ce qui est rédhitoire pour un laboratoire d'analyses de biologie médicale. Le premier objectif (*cf.* Vivier *et al.*, 2010) a été de montrer qu'il est très souvent possible, en optimisant la méthode d'analyse des spectres, de diminuer de façon sensible les seuils et limites sans modifier les durées de comptage.

La seconde partie de cet article a pour objectif de définir les phases d'optimisation possibles pour diminuer les seuils de décision (SD) et limites de décision (LD) dans le cas des analyses d'uranium urinaire et de faciliter le travail d'interprétation des opérateurs en clarifiant la présentation des résultats de ces différents tests statistiques. Un tableau automatisé de présentation des résultats, couplé au logiciel VisuAlpha de la société Automatismes & Mesures a été réalisé sous Excel.

2. Caractéristiques principales des spectres alpha type urine-U

Les spectres obtenus après mise en œuvre d'une méthode de recherche d'uranium urinaire sont en général peu chargés. Pour des spectres uranium urinaires par exemple l'allure la plus courante est décrite sur la figure 1.

On constate ainsi, qu'en dehors du traceur, les régions d'intérêt sont très peu remplies, ce qui pose des problèmes de statistiques majeurs. Il est important de garder à l'esprit que, quel que soit le traitement statistique qui sera appliqué à un tel spectre, les incertitudes resteront malgré tout très élevées, et que l'on ne saurait à terme se passer d'une appréciation d'expert d'un tel spectre.

La principale difficulté qui se présente ici est de devoir estimer, à partir de ce seul spectre, une valeur de bruit de fond pour une région d'intérêt déterminée. Cette même valeur doit servir à estimer dans un premier temps la valeur du seuil de décision et dans un second temps la valeur nette pour la région d'intérêt considérée. Comme toute estimation statistique, il est important que celle-ci ne soit ni sous-estimée ni surestimée mais elle ne peut s'appuyer uniquement sur des considérations d'ordre statistique. La détermination du seuil de décision doit s'appuyer sur les caractéristiques physiques spécifiques de chaque région d'intérêt. Nous allons développer dans cet article la méthode utilisée pour traiter la recherche de l' ^{234}U , de l' ^{235}U et de l' ^{238}U dans un tel spectre.

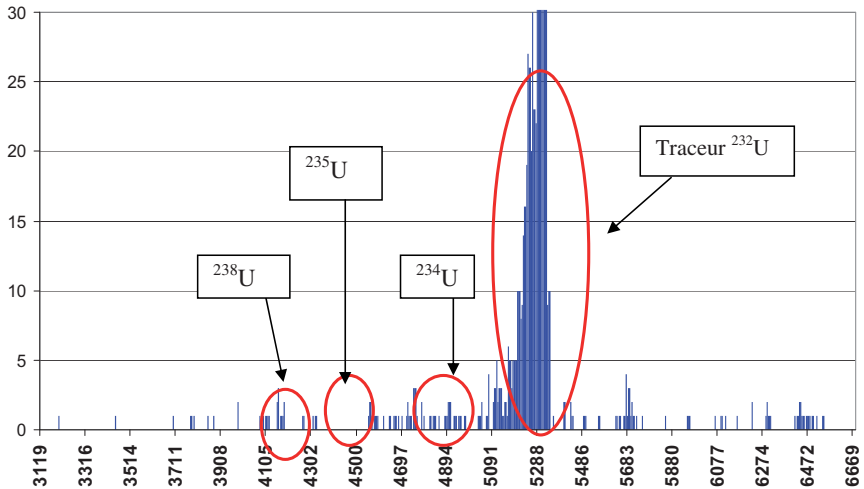


Figure 1 – Spectre type uranium-urine.
Uranium-urinary typical spectrum.

3. Méthode d'analyse spécifique par région d'intérêt

3.1. Problème de la détermination de l' ^{234}U dans la traîne du pic de l' ^{232}U

La particularité de la région d'intérêt de l' ^{234}U est de se trouver dans la zone de la traîne du traceur ^{232}U : voir figure 2.

L'estimation du seuil de décision pour l' ^{234}U va reposer sur l'hypothèse principale que le bruit de fond dans la région de l' ^{234}U est généré par la traîne de l' ^{232}U .

Dans l'optique d'obtenir un seuil de décision optimisé cette hypothèse physique nous a amenés à mettre en œuvre successivement deux phases d'optimisation :

- phase 1 : marquage ROI (*region of interest*),
- phase 2 : activité traceur.

3.2. Optimisation phase 1 : marquage ROI

La première phase d'optimisation consiste à choisir une largeur de région d'intérêt pour l' ^{232}U permettant d'obtenir un seuil de décision minimum. En effet, la largeur de la ROI de l' ^{232}U est utilisée pour calculer le rendement du traitement chimique

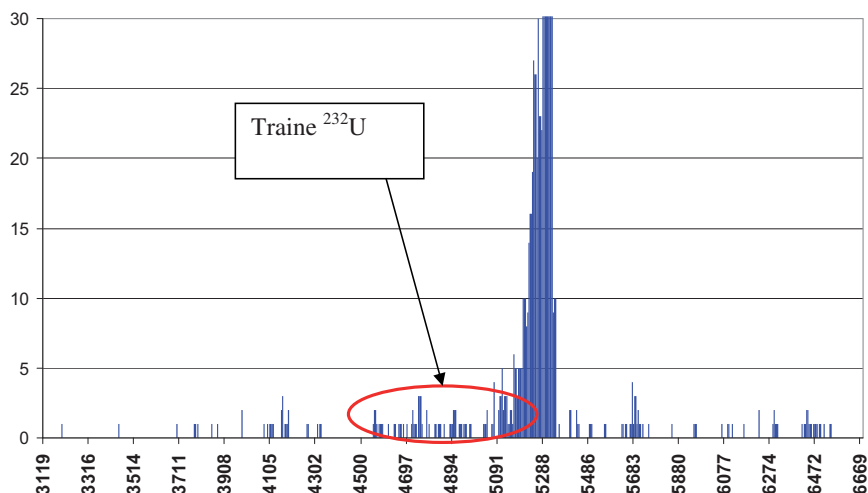


Figure 2 – Traine générée par l'atténuation dans l'échantillon.

Peak degradation generated by attenuation in the sample.

de l'échantillon, ce qui justifie l'emploi du traceur. Mais cette largeur de ROI doit être utilisée à l'identique pour tous les autres radionucléides du spectre, dans la mesure où l'on utilise le rendement mesuré en l' ^{232}U pour calculer l'activité des isotopes recherchés. Cette considération est liée au fait que les particules alpha émises par ces isotopes recherchés, d'énergie comparable aux particules alpha émises par l' ^{232}U , génèrent des pics alpha qui ont les mêmes caractéristiques que l' ^{232}U en dehors éventuellement d'intensités d'émission différentes (*cf.* ^{235}U).

L'optimisation, *i.e.* l'existence d'un minimum, apparaît naturellement en fonction de la largeur b de la ROI en raison de deux facteurs qui s'opposent (voir Fig. 3) :

- d'une part, si la largeur b augmente le comptage de bruit de fond estimé augmente aussi, et à terme le seuil de décision ;
- d'autre part, si b diminue, le rendement mesuré R pour l' ^{232}U va diminuer, ce qui, à terme, va faire augmenter le seuil de décision en terme d'activité.

De fait cette phase d'optimisation consiste à déterminer la largeur de marquage minimisant la quantité $\sqrt{b}/R(b)$.

Ce marquage classique d'environ 250 keV (voir Fig. 3) génère pour le seuil de décision de l' ^{234}U une valeur de 0,79 mBq pour un rendement de 20,13 %.

Le marquage optimisé (voir Fig. 4) assure un seuil de décision de 0,56 mBq pour l' ^{232}U , soit un gain de 30 %, malgré un rendement qui a chuté à 16,13 %. Le gain sur les seuils de décision des autres isotopes de l'uranium sera du même ordre de grandeur.

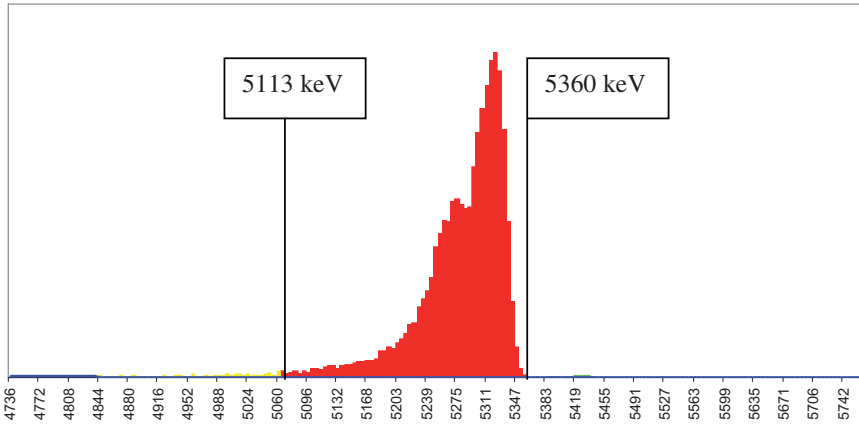


Figure 3 – Marquage classique du traceur ^{232}U .
Classical tracer ^{232}U marking.

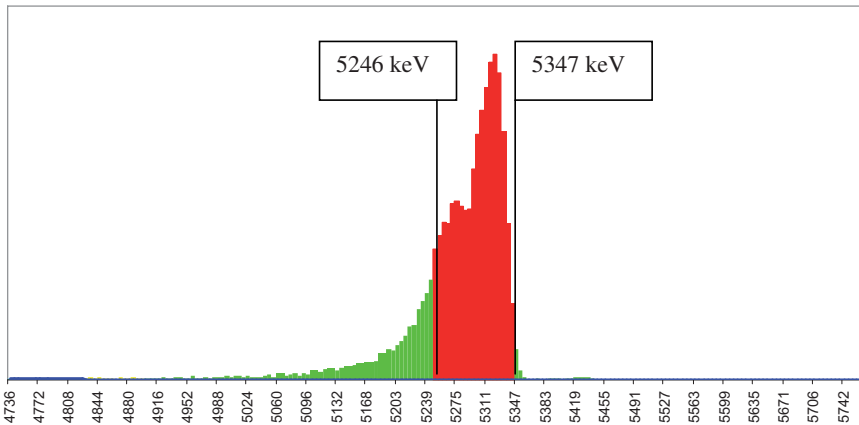


Figure 4 – Marquage traceur optimisé.
Optimized tracer marking.

Nous allons voir que cette diminution optimale du marquage ROI présente un autre avantage dans le cas de la mesure de l' ^{234}U .

3.3. Optimisation phase 2 : activité traceur

Dans la mesure où le bruit de fond dans la zone de l' ^{234}U est généré par la traîne de l' ^{232}U , il est évident que l'on a intérêt à baisser au maximum l'activité du traceur afin de limiter le bruit de fond dans la zone de l' ^{234}U . À nouveau un optimum va apparaître car une diminution trop importante de l'activité du traceur

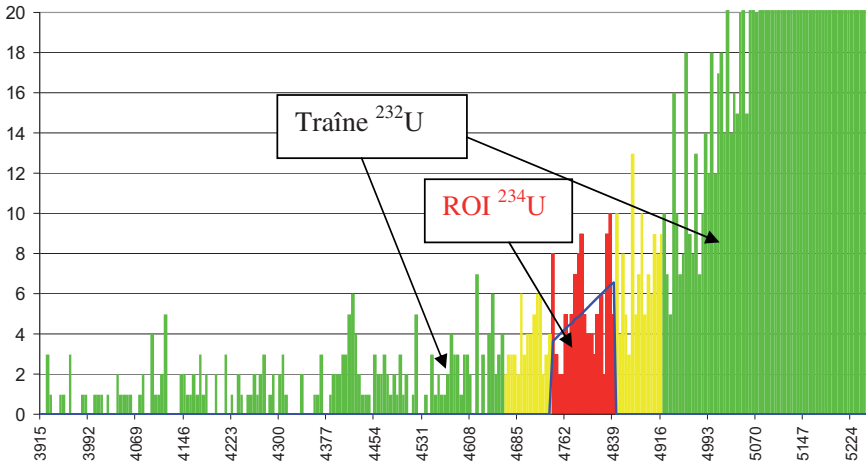


Figure 5 – Méthode linéaire pour l'estimation de la traîne du pic l' ^{232}U dans la zone du pic de l' ^{234}U .
Linear method for degradation estimation of ^{232}U peak in the region of ^{234}U peak.

va à terme générer une incertitude élevée sur la valeur du rendement mesuré. Cette incertitude va alors impacter non pas le seuil de décision, mais la limite de détection (cf. Vivier *et al.*, 2010, § 4.4) : la limite de détection augmente lorsque l'incertitude relative sur le rendement augmente, *i.e.* lorsque la surface du traceur ^{232}U diminue.

Pour les conditions de mesures usuelles mises en œuvre au laboratoire de Cadarache, cet optimum correspond à une activité traceur de 5 mBq au lieu des 20 mBq utilisés jusqu'alors. Cette diminution de l'activité traceur d'un facteur 4 permet une diminution du seuil de décision dans la zone de l' ^{234}U d'un facteur 2.

La mise en œuvre de ces 2 méthodes distinctes d'optimisations permet une diminution du seuil de décision de l' ^{234}U d'un facteur 2,8. On notera que pour obtenir une telle diminution en jouant sur le paramètre temps de comptage il aurait fallu passer d'un comptage de 3 jours à un comptage de 24 jours.

4. Détermination des seuils de décision

4.1. Recherche d' ^{234}U

En partant du principe que le bruit de fond dans la zone du pic de l' ^{234}U était généré par la traîne du pic de l' ^{232}U , toute estimation du bruit de fond doit alors s'appuyer sur une modélisation de la traîne de l' ^{232}U (Fig. 5). Usuellement, une telle modélisation met en œuvre des fonctions exponentielles décroissantes qui

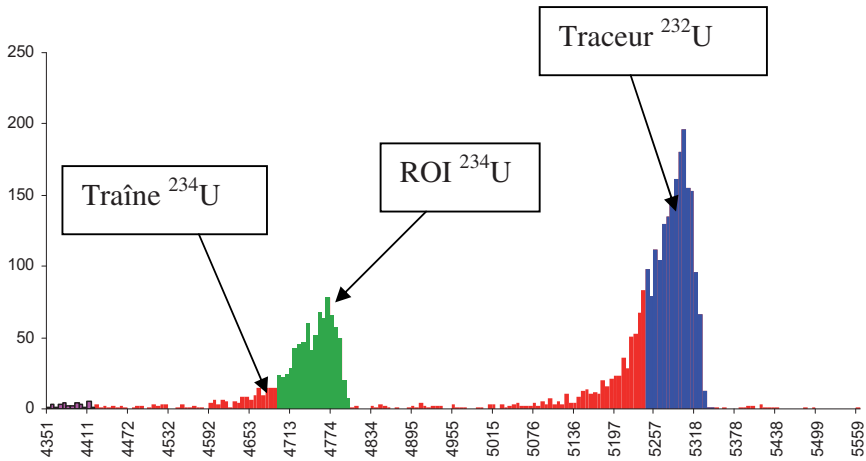


Figure 6 – Bruit de fond à gauche généré par l' ^{234}U .
Left background generated by ^{234}U .

conviennent assez bien lorsque la traîne est suffisamment fournie. Ce n'est cependant pas le cas ici, notamment lorsque l'on utilise 5 mBq de traceur. L'utilisation des modèles exponentiels habituels devient alors très incertaine et les estimations que l'on peut en tirer ne sont pas fiables. Par contre la diminution optimale de la largeur des régions d'intérêt permet, en travaillant sur une portion réduite de la traîne, d'utiliser des modèles linéaires de type trapèze.

Exemple figure 5 : la méthode linéaire estime la surface de la traîne dans la ROI de l' ^{234}U à 102 (surface sous le trait) alors que la surface réelle est égale à 106 (surface totale de la ROI).

Cependant cette méthode d'estimation du bruit de fond dans la ROI de l' ^{234}U n'est recevable que lorsque la surface réelle générée par l' ^{234}U est nulle ou faible, donc lorsque l'utilisation du seuil de décision est nécessaire. À l'inverse, si l' ^{234}U est suffisamment actif, alors il va générer un pic dont la traîne propre va augmenter la partie gauche de la ROI de l' ^{234}U (Fig. 6).

Cet effet tend alors à surestimer le bruit de fond à gauche de la ROI de l' ^{234}U . Cet effet entraîne :

- d'une part, la surestimation du seuil de décision pour l' ^{234}U , ce qui n'est toutefois pas dramatique ici dans la mesure où la présence de l' ^{234}U n'est pas douteuse ;
- d'autre part, une sous-estimation importante l'activité de l' ^{234}U , ce qui est plus dommageable.

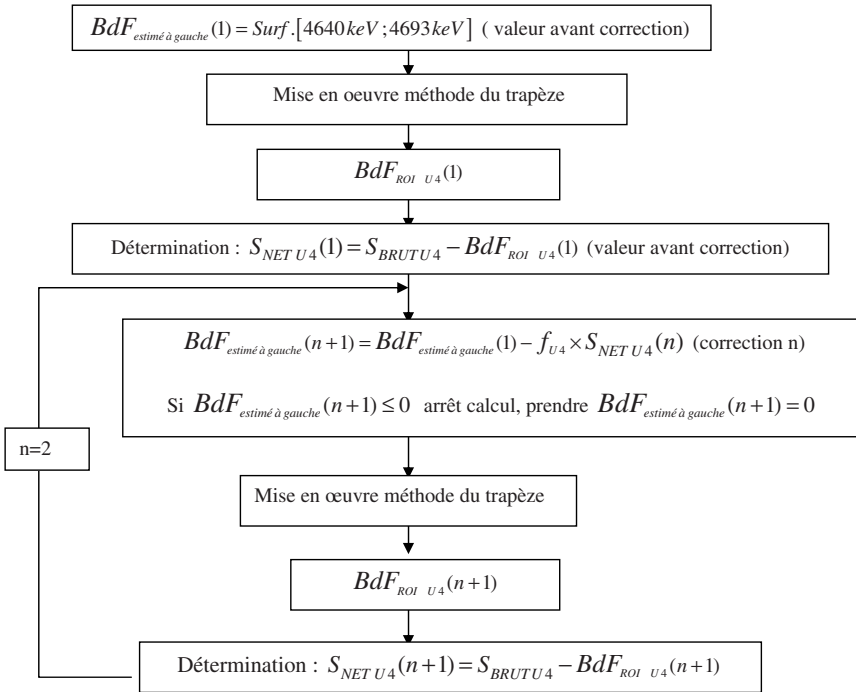


Figure 7 – Algorithme pour estimation bruit de fond dans la ROI de ^{234}U .
Algorithm for background estimation in ^{234}U ROI.

Pour contrer cet effet il est alors nécessaire de corriger l’estimation du bruit de fond à gauche de l’apport éventuel de la traîne de ^{234}U . Cette correction peut s’effectuer en utilisant un facteur de forme f_{U4} calculé sur la traîne propre de ^{232}U . On utilisera le facteur de forme de la traîne en prenant le rapport de la surface correspondant au marquage gauche à la surface de la ROI de ^{232}U :

$$f_{U4} = \frac{\text{Surf}_{U2}[5 \ 160 \text{ keV} ; 5 \ 239 \text{ keV}]}{\text{Surf}_{U2}[5 \ 240 \text{ keV} ; 5 \ 347 \text{ keV}]}$$

Afin de déconvoluer la traîne de ^{234}U de la traîne de ^{232}U on peut mettre en œuvre un calcul itératif pour corriger le bruit de fond estimé à gauche de la ROI de ^{234}U (Fig. 7).

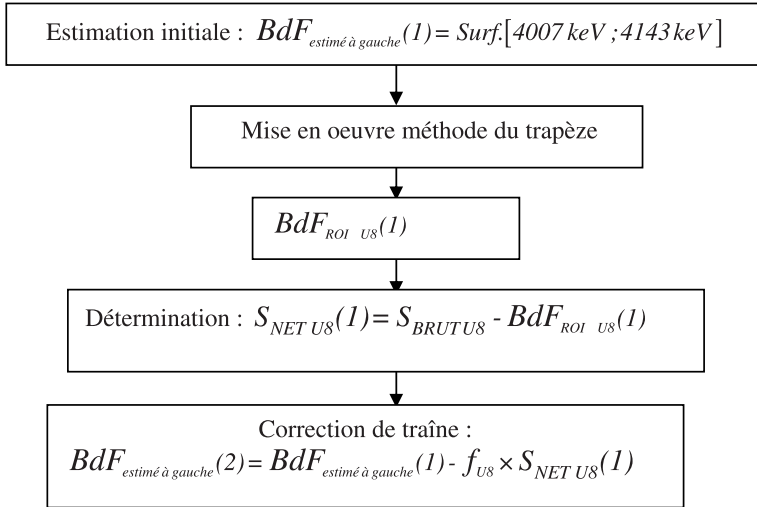


Figure 8 – *Algorithme pour estimation bruit de fond dans la ROI de ^{238}U .*
Algorithm for background estimation in ^{238}U ROI.

Avec deux boucles on obtient :

(1) $\overline{BdF}_{ROI \ U4}(3)$ pour l'estimation du seuil de décision :

$$SD = k_{1-\alpha} \sqrt{\left(1 + \frac{1}{n_{U4}}\right) \left(\overline{BdF}_{ROI \ U4}(3) + \frac{1}{n_{U4}}\right)} \text{ avec } n_{U4} = \frac{2\ell}{b} = 1,5 ;$$

(2) $S_{NET \ U4}(2)$ devant être comparée à ce seuil de décision.

4.2. Recherche $d^{238}\text{U}$

L' ^{238}U n'étant pas influencé par quelque traîne que ce soit, du fait de son énergie qui le situe à gauche du spectre, le marquage de la ROI s'en trouve facilité (Fig. 8). La correction de traîne est ici immédiate puisqu'il n'est pas nécessaire de déconvoluer :

- marquage ROI de 4 114 à 4 220 keV avec un marquage à gauche et à droite avec $\ell = 1 \times b$ soit $n = \frac{2\ell}{b} = 2$;
- facteur de forme pour correction de traîne :

$$f_{U8} = \frac{\text{Surf}[5 133 \text{ keV} ; 5 240 \text{ keV}]}{\text{Surf}[5 240 \text{ keV} ; 5 347 \text{ keV}]}$$

La démarche classique par la méthode du trapèze est ensuite appliquée.

4.3. Recherche d' ^{235}U

4.3.1. Caractéristiques particulières d' ^{235}U

^{235}U présente deux caractéristiques.

Caractéristique 1 : en raison des pourcentages isotopiques et des périodes relatives, le taux d'émission alpha de ^{235}U est relativement faible devant le taux d'émission de ^{234}U . Si l'on suppose que les diverses techniques d'enrichissement conservent pour l'essentiel, dans la mesure où les nombres de masses ne diffèrent que d'une unité, le rapport isotopique naturel initial entre ^{234}U (0,0056 % en masse, période $2,5 \times 10^5$ ans) et ^{235}U (0,718 % en masse, période $7,1 \times 10^8$ ans), on obtient, à partir de la relation masse-activité $A_{[\text{Bq}]} = \frac{\ln 2}{T_{1/2[\text{s}]}} \frac{N}{A_{[\text{g}]}} m_{[\text{g}]}$ et de la relation activité-surface nette $S_{\text{net}} = R I_{\alpha} A_{[\text{Bq}]}$ T la relation entre les surfaces nettes des régions d'intérêt :

$$S_{\text{net } U_5} = \frac{I_{U5} T_{U4} m_{U5} 234}{I_{U4} T_{U5} m_{U4} 235} S_{\text{net } U_4}.$$

Dans la région d'intérêt de ^{235}U nous avons $I_{U5} = 78,5$ %. On obtient tout calcul fait :

$$\overline{S_{\text{net } U_5}} \approx 0,035 \overline{S_{\text{net } U_4}} \quad (1)$$

Cette relation (1) est riche d'enseignement : tout d'abord elle nous montre que la surface nette de ^{235}U sera toujours très petite devant celle de ^{234}U . On peut en conclure que le nombre de coups en ^{235}U risque, en dehors d'échantillon très chargé, de rester en général proche de son seuil de décision, ce que confirme l'expérience. Cet isotope reste donc difficile à mesurer à partir de son pic propre.

Par ailleurs, cette même relation (1) nous montre que s'il y a de ^{234}U , alors il y a de ^{235}U . Ainsi la décision de présence ou non d' ^{235}U dans l'échantillon pourrait être liée indirectement à la détection ou non d' ^{234}U , rôle habituellement dévolu au seuil de décision classique. La quantification de ^{235}U pourrait être réalisée à partir de cette même relation (1). Cette approche indirecte n'a pas été utilisée pour l'instant mais pourrait être envisagée.

Si l'on veut rester dans une approche plus classique et calculer le seuil de décision et l'activité de ^{235}U à partir de sa seule région d'intérêt nous pourrions utiliser la seconde caractéristique de ^{235}U .

Caractéristique 2 : la région de 1^{235}U se trouve dans la traîne de 1^{234}U . On peut ainsi faire l'hypothèse que le bruit de fond dans la région d'intérêt de 1^{235}U est généré par la traîne de 1^{234}U . Nous pouvons alors estimer ce bruit de fond à partir de la surface de 1^{234}U dans sa région d'intérêt au prorata d'un facteur de forme calculé à partir du traceur

$$f_{Bdf\ U5} = \frac{Surf_{U2}[4\ 859\ \text{keV} ; 4\ 965\ \text{keV}]}{Surf_{U2}[5\ 240\ \text{keV} ; 5\ 347\ \text{keV}]} \quad \text{et} \quad Bdf_{U5} = f_{Bdf\ U5} S_{net\ U4}$$

4.3.2. Calcul du seuil de décision avec cette méthode (calcul de variance)

En notant $S_1 = Surf_{U2} [4\ 859\ \text{keV} ; 4\ 965\ \text{keV}]$ et $S_2 = Surf_{U2} [5\ 240\ \text{keV} ; 5\ 347\ \text{keV}]$, on obtient tout calcul fait, par un calcul de variance :

$$SD_{U5} = k_{1-\alpha} \sqrt{\left[1 + \left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} + \frac{u_{S_{NetU4}}^2}{S_{NetU4}^2} \right) Bdf_{U5} \right] (Bdf_{U5} + 1)}$$

$$\text{avec } u_{S_{NetU4}} = \sqrt{S_{BrutU4} + \left(1 + \frac{1}{n_{U4}} \right) Bdf_{ROI\ U4}}$$

Cette méthode nécessite bien sûr de mesurer 1^{234}U avant de mesurer 1^{235}U . En cas de non détection de 1^{234}U (non *quantification de $S_{net\ U4}$*) on peut en conclure que 1^{235}U ne sera pas détectable. Dans la mesure où il faut cependant déterminer un seuil de décision et une limite de détection, il reste nécessaire de calculer une estimation du bruit de fond par la construction d'un trapèze avec correction de traîne à gauche :

- marquage ROI de 4 314 à 4 420 keV avec un marquage à gauche et à droite avec $\ell = 1 \times b$ soit $n = 2\ell/b = 2$. Avec un tel marquage l'intensité prise en compte n'est que de 76,2 %, à prendre en compte lors du calcul d'activité ;
- correction de traîne à gauche : idem ^{238}U avec $f_{U5} = f_{U8}$.

À noter que si l'on utilise cette méthode lorsque 1^{234}U est en dessous du seuil, ce type de correction reste négligeable.

5. Présentation des résultats

La présentation des résultats était un objectif important de cette étude. En effet très souvent le seuil de décision n'apparaît pas dans l'expression des résultats, et seule la limite de détection est présentée comme une valeur principale. L'objectif essentiel du seuil de décision, qui comme son nom l'indique, est d'aider l'opérateur dans sa prise de décision, est ainsi souvent réduit à néant.

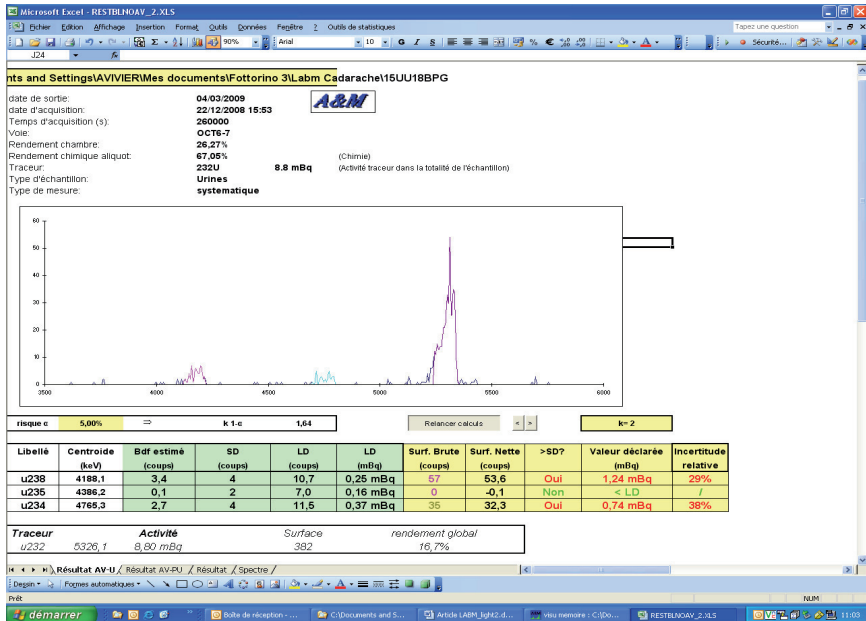


Figure 9 – Présentation des résultats couplé avec le logiciel Visualpha.
 Results presentation coupled with Visualpha software.

Nous avons réalisé sous Excel une feuille de présentation des résultats couplée au logiciel Visualpha : voir figure 9.

Pour chaque radionucléide recherché on commence par présenter l’outil d’aide à la décision qui ne nécessite que la valeur du bruit de fond estimé. De cette valeur, on déduit le seuil de décision en termes de comptage net uniquement, dans la mesure où la décision peut se prendre directement sur cette grandeur, puis la limite de détection en termes de comptage net mais aussi en termes d’activité. Il faut en effet rappeler qu’en toute rigueur, la limite de détection ne doit apparaître dans l’expression du résultat que lorsque le comptage net est inférieur au seuil de décision sous la forme « activité vraie » < LD. Il est donc utile de connaître la limite de détection en termes d’activité.

Ensuite, et seulement ensuite, on peut faire apparaître les résultats en terme de surfaces brutes de chacune des ROI, puis les surfaces nettes que l’on teste par rapport au seuil de décision : « > SD ? ». Le résultat de ce test conditionne alors, toujours dans la logique de la détermination et de l’utilisation du seuil de décision, l’expression finale des résultats :

- activité calculée à partir de la surface nette si Net > SD, avec l’incertitude associée. On notera que les valeurs de $k_{1-\alpha}$ pour le seuil de décision et du

facteur d'élargissement k peuvent être choisies indépendamment l'une de l'autre.

- « activité vraie » $< LD$ lorsque $Net < SD$, cette expression étant analogue à la donnée d'un intervalle d'incertitude

6. Conclusion

Les analyses radiotoxicologiques sur urines et selles ont une grande importance dans la surveillance des travailleurs exposés au risque alpha tels que les composés de l'uranium.

Pour ces analyses, la détection et la quantification des isotopes se fait par spectrométrie alpha et, dans ce cas, l'optimisation des seuils de décision et des limites de détection est nécessaire car une positivité peut avoir un impact dosimétrique.

Les moyens développés pour permettre cette optimisation sont de plusieurs ordres :

- optimisation du marquage des ROI,
- optimisation de l'activité du traceur,
- optimisation de la détermination du bruit de fond dans les ROI.

Associés à un logiciel spécifique permettant une expression claire des résultats, ces moyens permettent un gain non négligeable en ce qui concerne les SD et LD au niveau des isotopes de l'uranium dans les urines.

Il faudra néanmoins ajuster ces paramètres d'optimisation en fonction des isotopes à détecter et des matrices – urines ou selles – à analyser.

Cette approche est, de ce fait, un des moyens décisionnels dont disposera le métrologue pour déclarer un échantillon radioactif et pour le quantifier, en minimisant au mieux les doutes engendrés par les difficultés d'interprétation de ces spectres peu chargés.

RÉFÉRENCES

- Vivier A., Fottorino R., Rouse B. (2010) Seuil de décision et limite de détection : estimation, interprétation et optimisation. 1^{re} partie : les principes de base, *Radioprotection* **45**, 321-343.