

MESURE DU QUENCHING

I PRÉSENTATION GÉNÉRALE

Rigoureusement, le quenching correspond au quenching chimique (désactivation avant émission de lumière)

⇒ domaine des spectroscopistes

Par abus de langage, on appelle aussi quenching des phénomènes d'absorption :

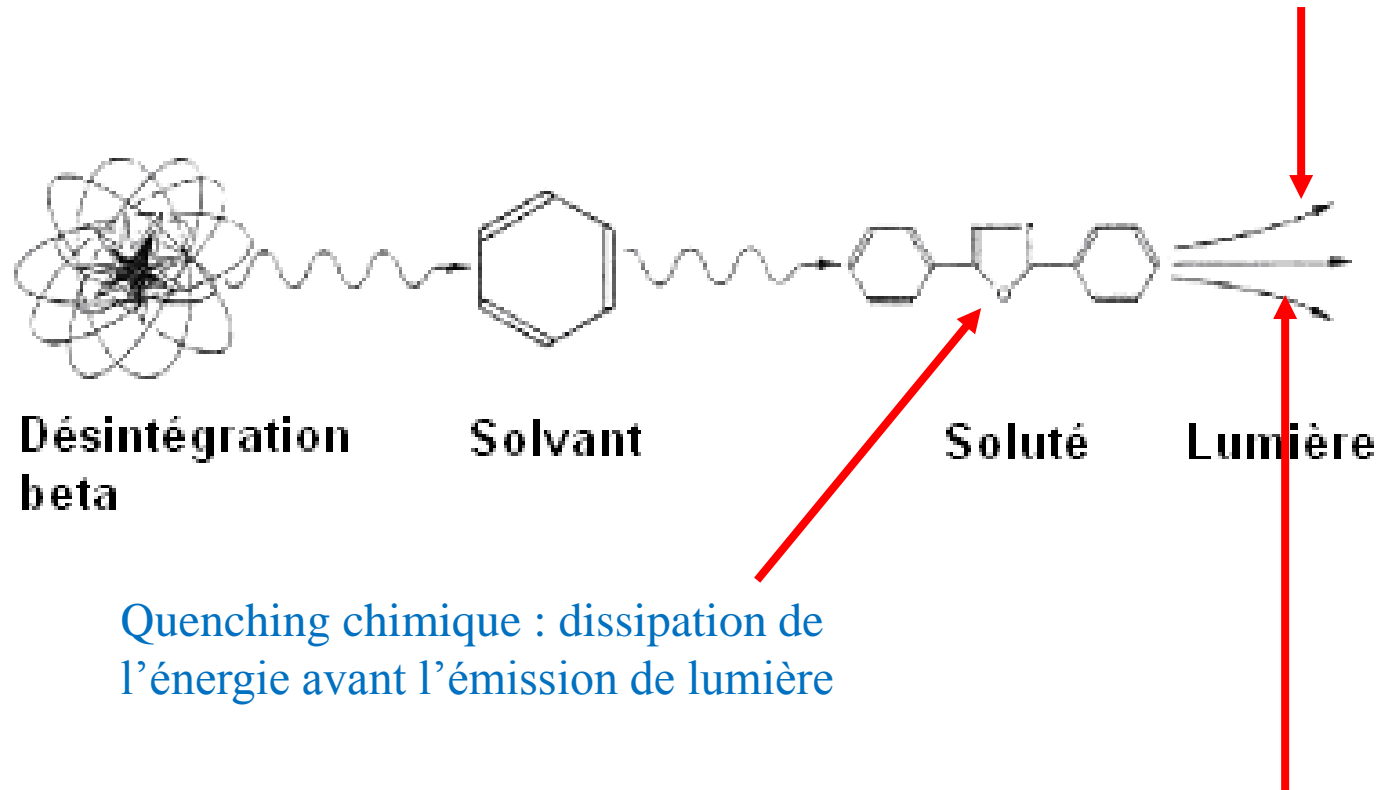
- absorption physique (quenching physique)
- absorption chimique (quenching couleur, Cf à la loi de Beert-Lambert)

Dans ce cas la définition officielle sera

« Tout phénomène d'affaiblissement du signal lumineux »

LES DIFFÉRENTES FORMES DE QUENCHING ET LA CHIMILUMINESCENCE

Absorption de lumière : quenching physique



**Désintégration
beta**

Solvant

Soluté

Lumière

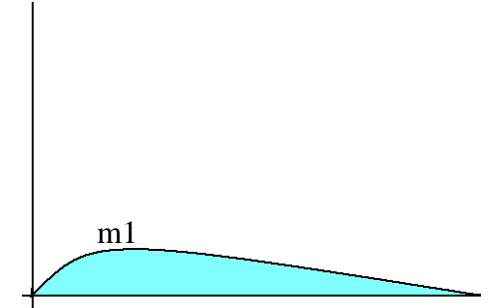
Quenching chimique : dissipation de l'énergie avant l'émission de lumière

Absorption de lumière : quenching couleur

MÉTHODE « GÉNÉRALE » : ÉTALONNAGE INTERNE



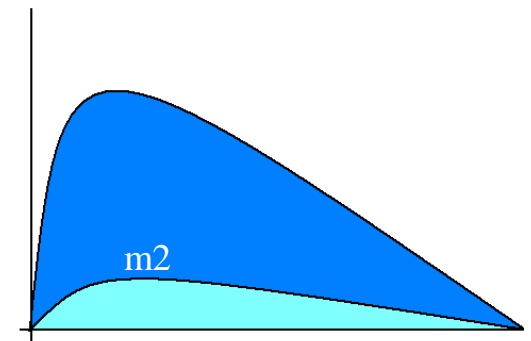
1 : Mesure de l'activité initiale m_1



2 : Ajout d'une quantité connue d'activité A°



3 : Nouvelle mesure de l'activité m_2



MÉTHODE « GÉNÉRALE » : ÉTALONNAGE INTERNE

- L'efficacité est donnée par la relation :

$$\varepsilon = \frac{m_2 - m_1}{A^o}$$

- Et l'activité initialement contenue, par la relation :

$$A_1 = \frac{m_1}{\varepsilon} = \frac{m_1}{m_2 - m_1} A^o$$

II LE QUENCHING PHYSIQUE

- Mélange biphasique (solutions immiscibles)

- Solution trop saline
- Mauvaise température
- Dégradation du liquide scintillant, ...

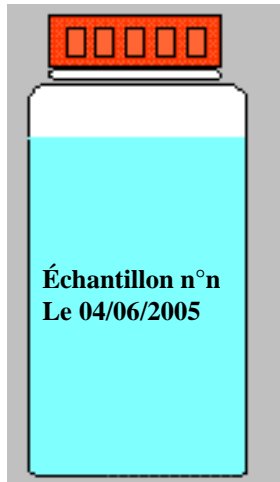
- Présence d'une phase solide :

- Matières en suspension
- filtre

- Reflexion / diffraction de la lumière

⇒ Pratiquement impossible à quantifier sauf parfois par la méthode de l'étalonnage interne

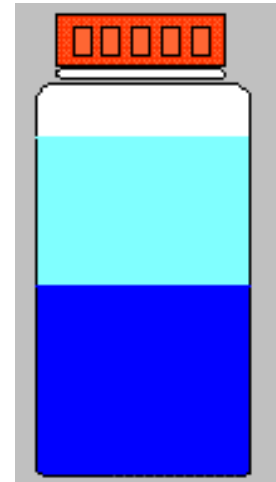
EXEMPLES DE QUENCHING PHYSIQUE



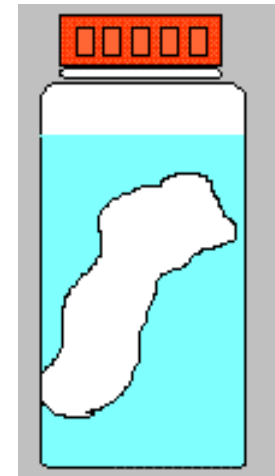
Étiquetage sur la fiole



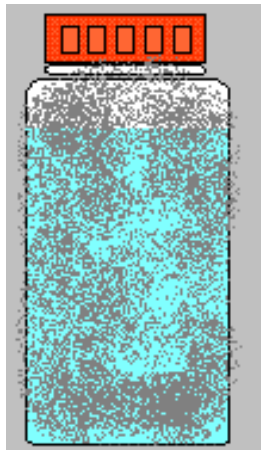
Empreinte de doigt



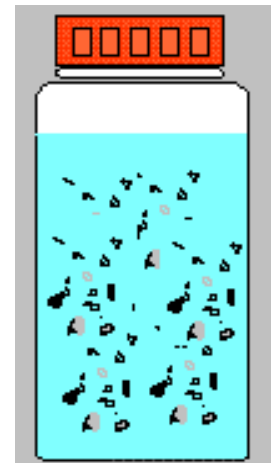
Mélange bi-phasique



Absorption par un solide

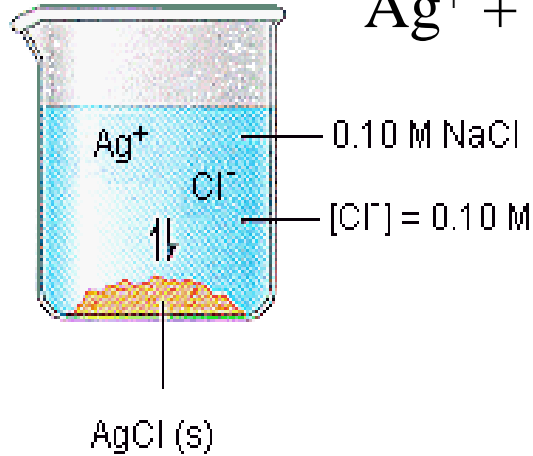


Buée sur la fiole ?

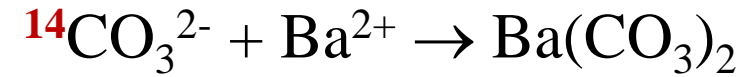


Matières en suspension ?

CAS PARTICULIER DE QUENCHING PHYSIQUE



PRECIPITATION



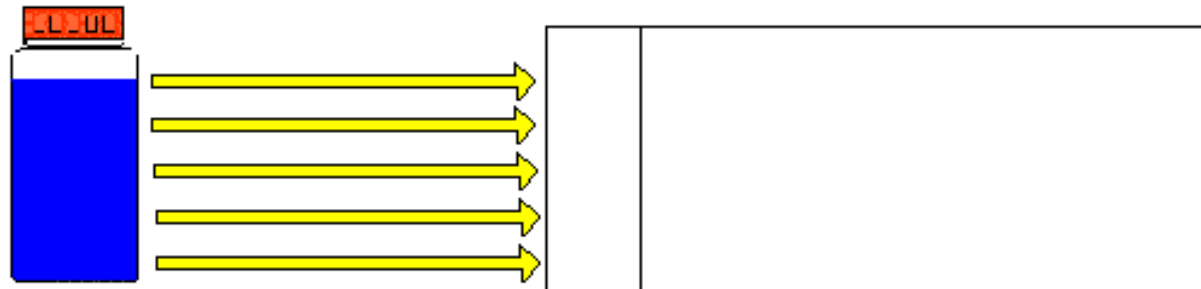
Utilisation obligatoire d'un gel type Instagel+
La courbe de quenching est obtenue en augmentant progressivement les quantité de précipité

III LE QUENCHING CHIMIQUE

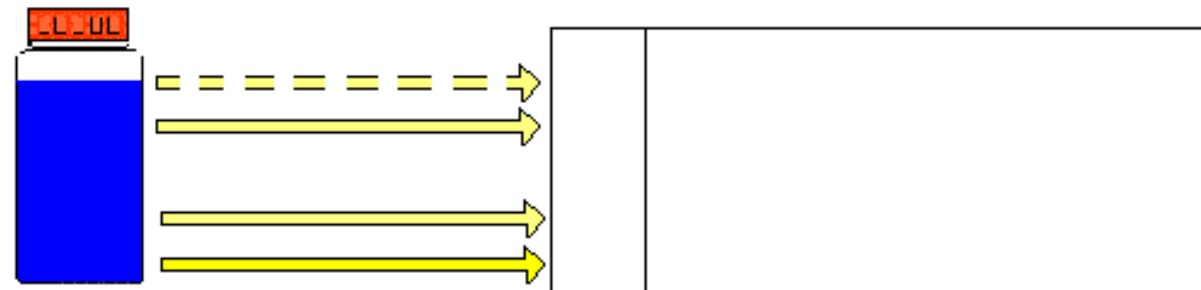
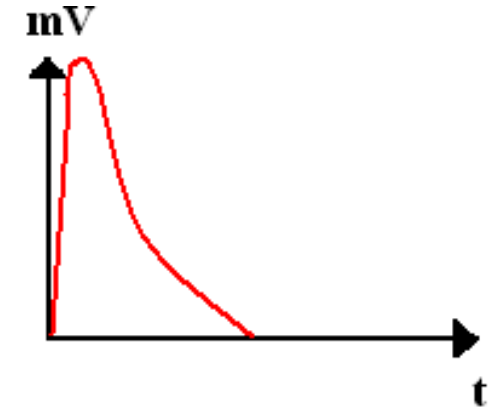
Classement par force décroissante :

1. Le organochlorés (cf CCl_4)
2. Les éthers
3. Les cétones
4. Les alcools
5. *Alcanes aliphatiques : « dilueurs »*
6. *Les aromatiques : non quenchants*

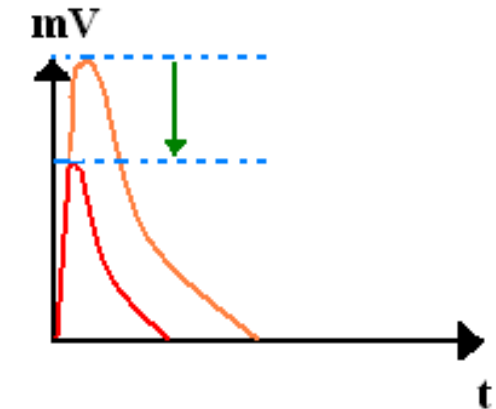
CONSÉQUENCE DU QUENCHING SUR L'IMPULSION



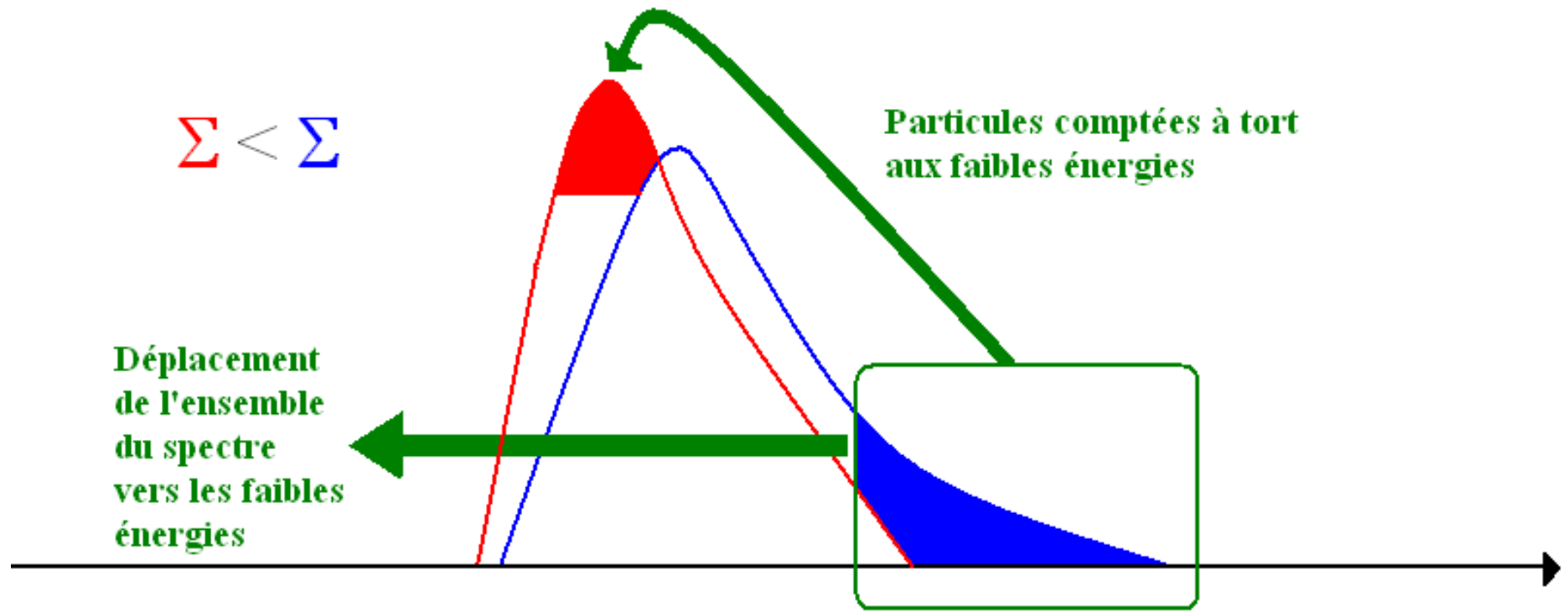
Une particule non quenchée



Une particule quenchée

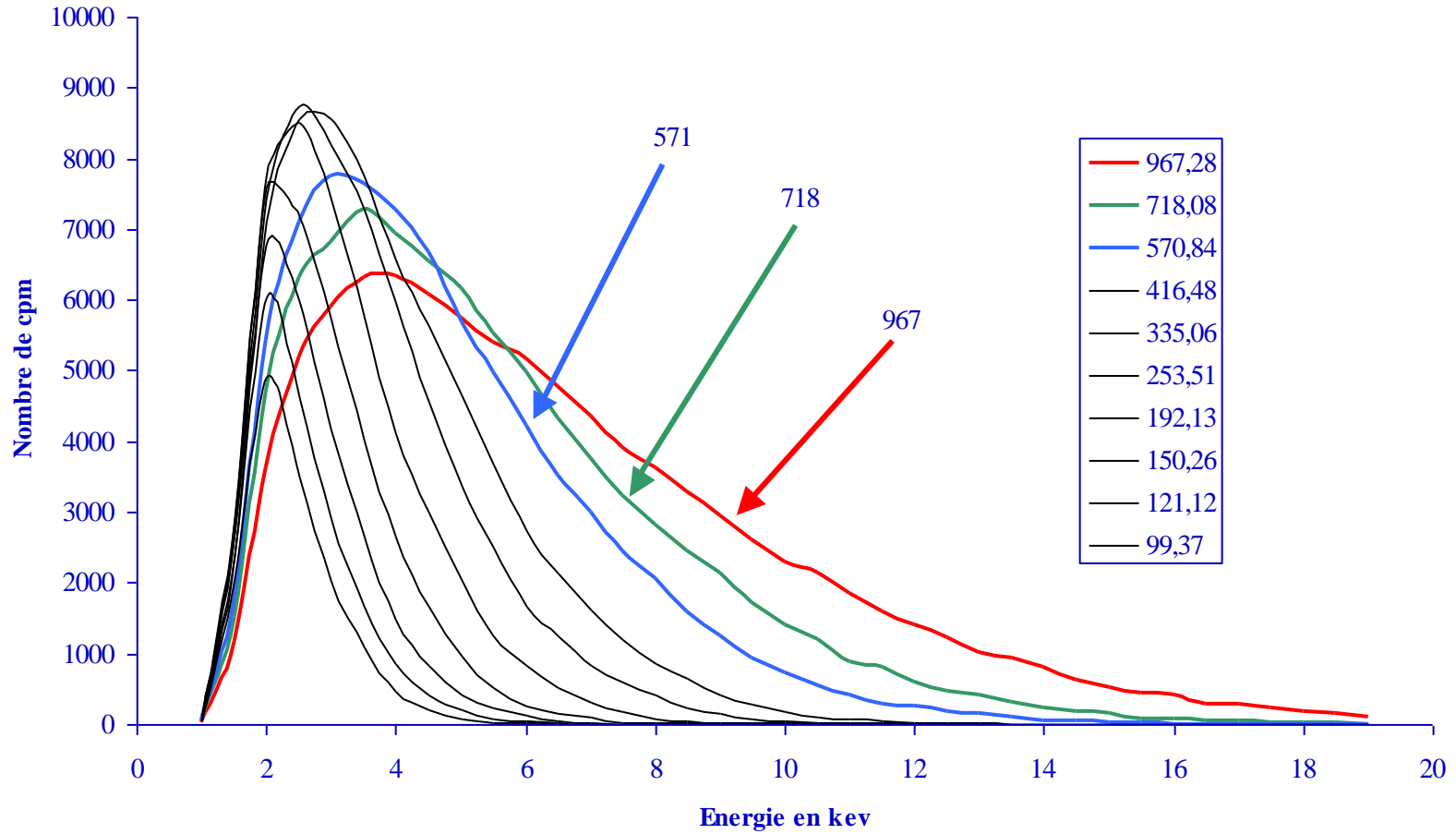


CONSÉQUENCE DU QUENCHING SUR LE SPECTRE



Nombre de photons à la photocathode = énergie associée à la particule

EFFET DU QUENCHING SUR UNE SPECTRE DU TRITIUM – INDICE : TSIE



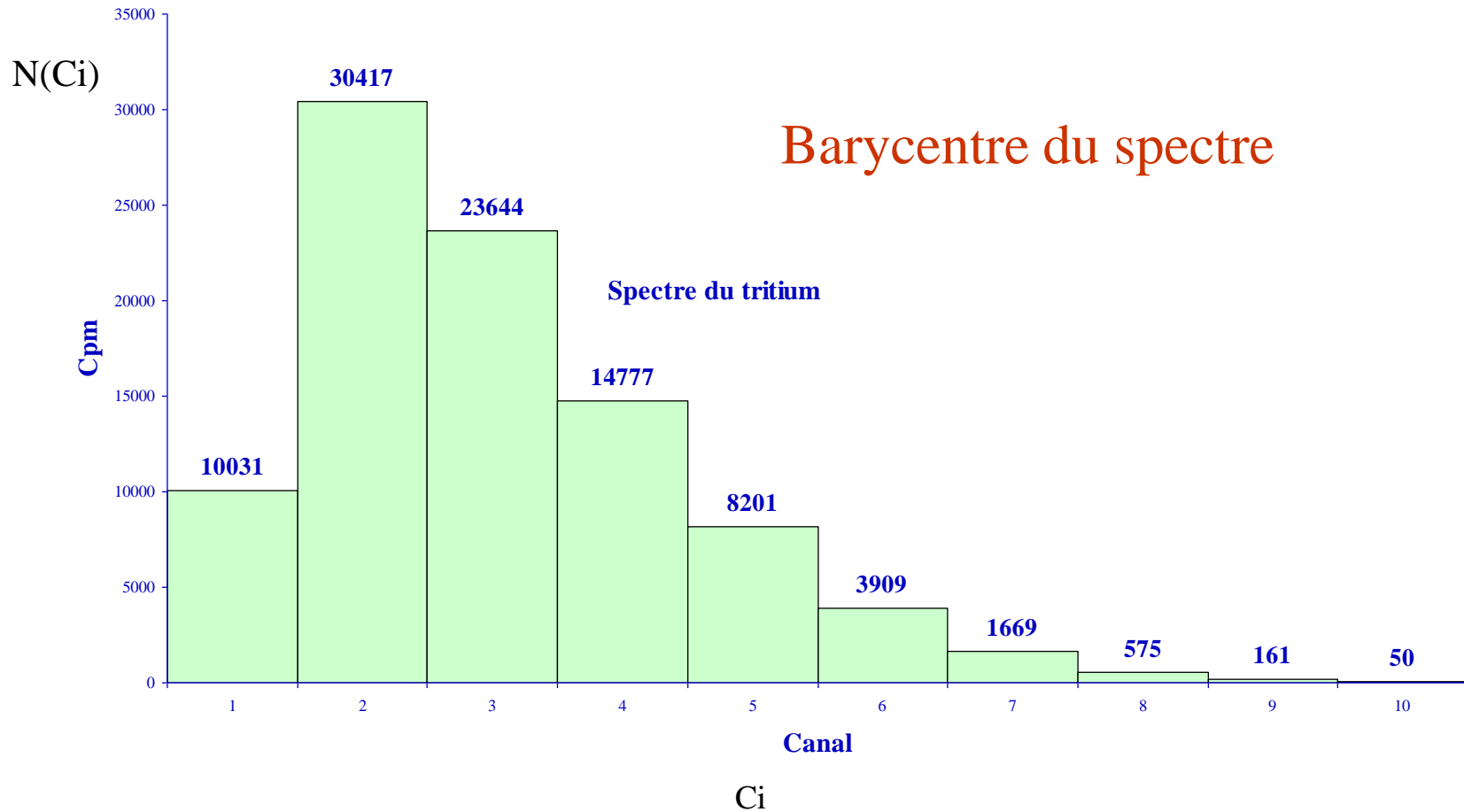
1.La standardisation externe

2.La standardisation interne

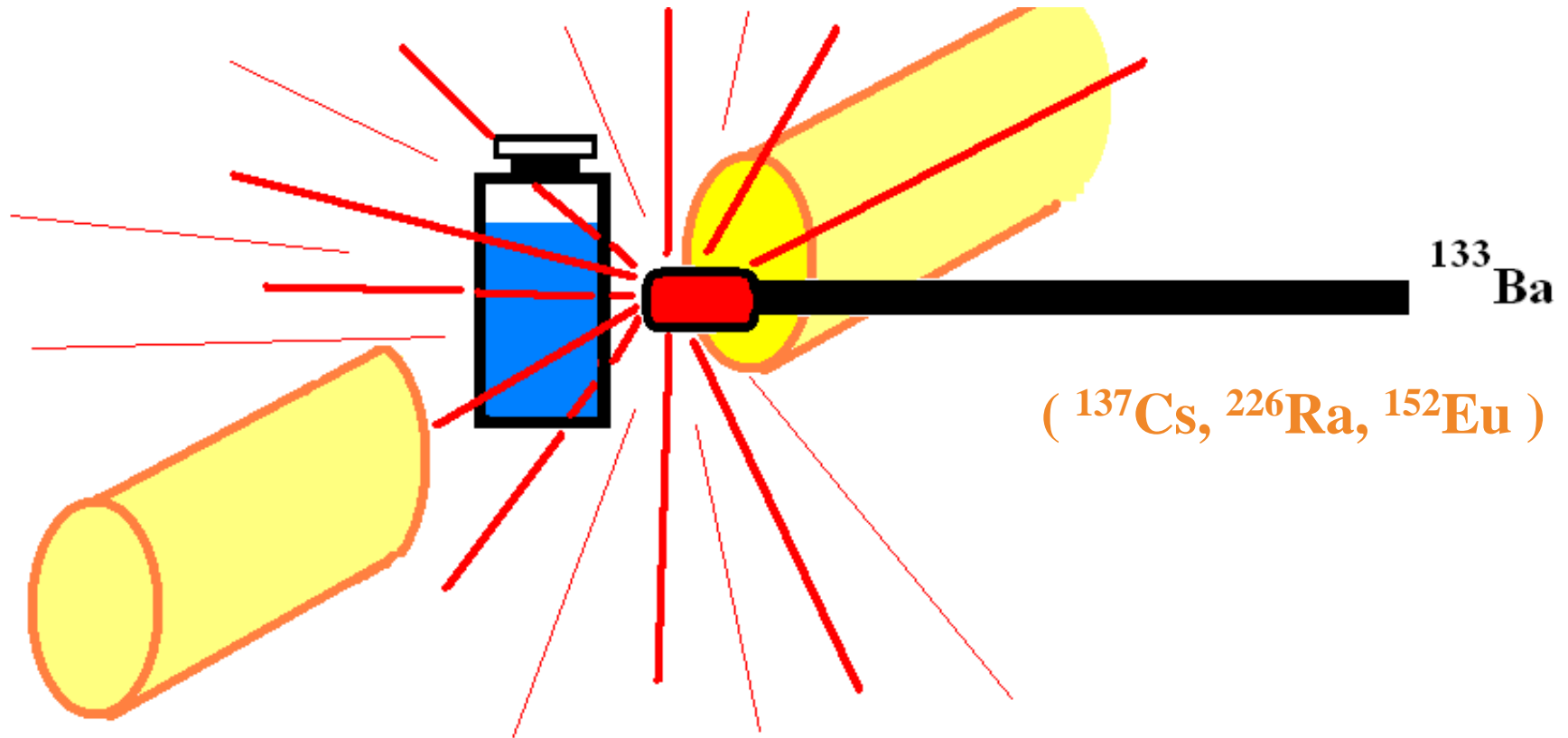
- H#, nombre d'Horrock (Beckmann)
- Lutz # compteur Kontron
- SCR sample channel ratio, rapport des canaux
- SIS spectral index sample (Packard)
- SQP(E) standard quench parameter extern (Wallac)
- tSIE transformed spectral index extern (Packard)

L'INDICE SIS

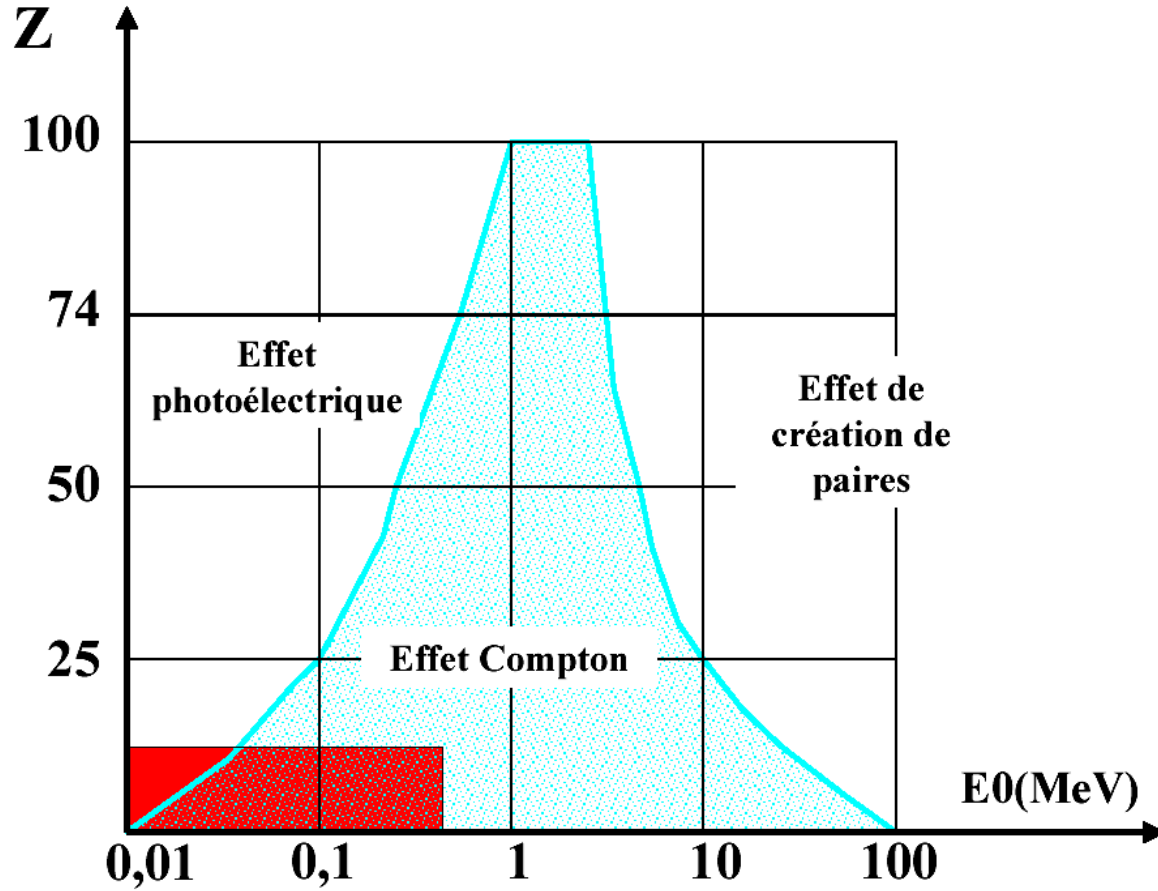
$$SIS \approx \alpha \cdot \frac{\sum_1^9 C_i \cdot N(C_i)}{\sum_1^9 N(C_i)} = \alpha \cdot \frac{1 \cdot 10031 + 2 \cdot 30417 + 3 \cdot 23644 + 4 \cdot 14777 + 5 \cdot 8201 + 6 \cdot 3909 + 7 \cdot 1669 + 8 \cdot 575 + 9 \cdot 161}{10031 + 30417 + 23644 + 14777 + 8201 + 3909 + 1669 + 578 + 161} = \alpha \cdot 0,00763$$

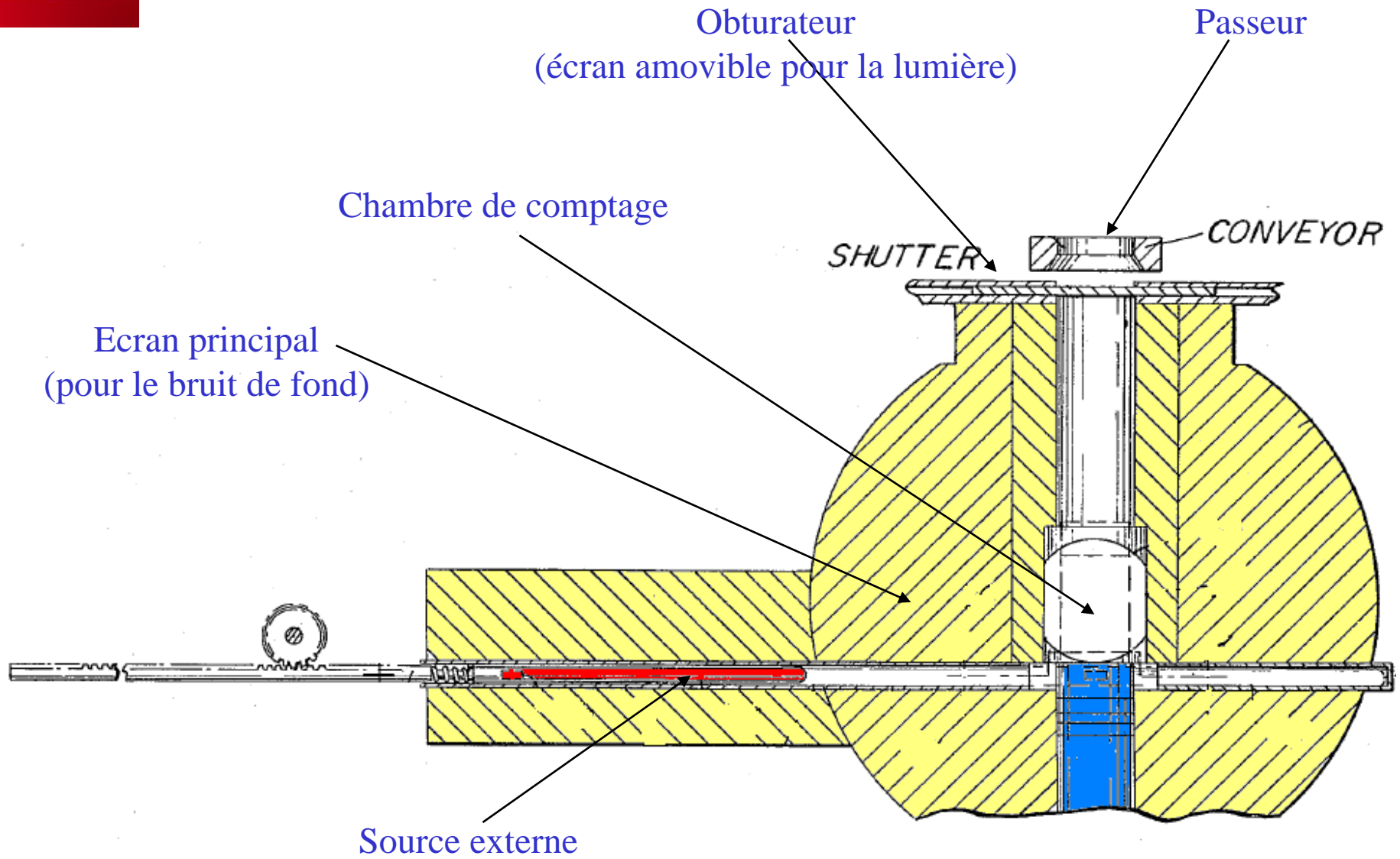


DÉTECTION DE LA RADIOACTIVITÉ GAMMA, EFFET COMPTON

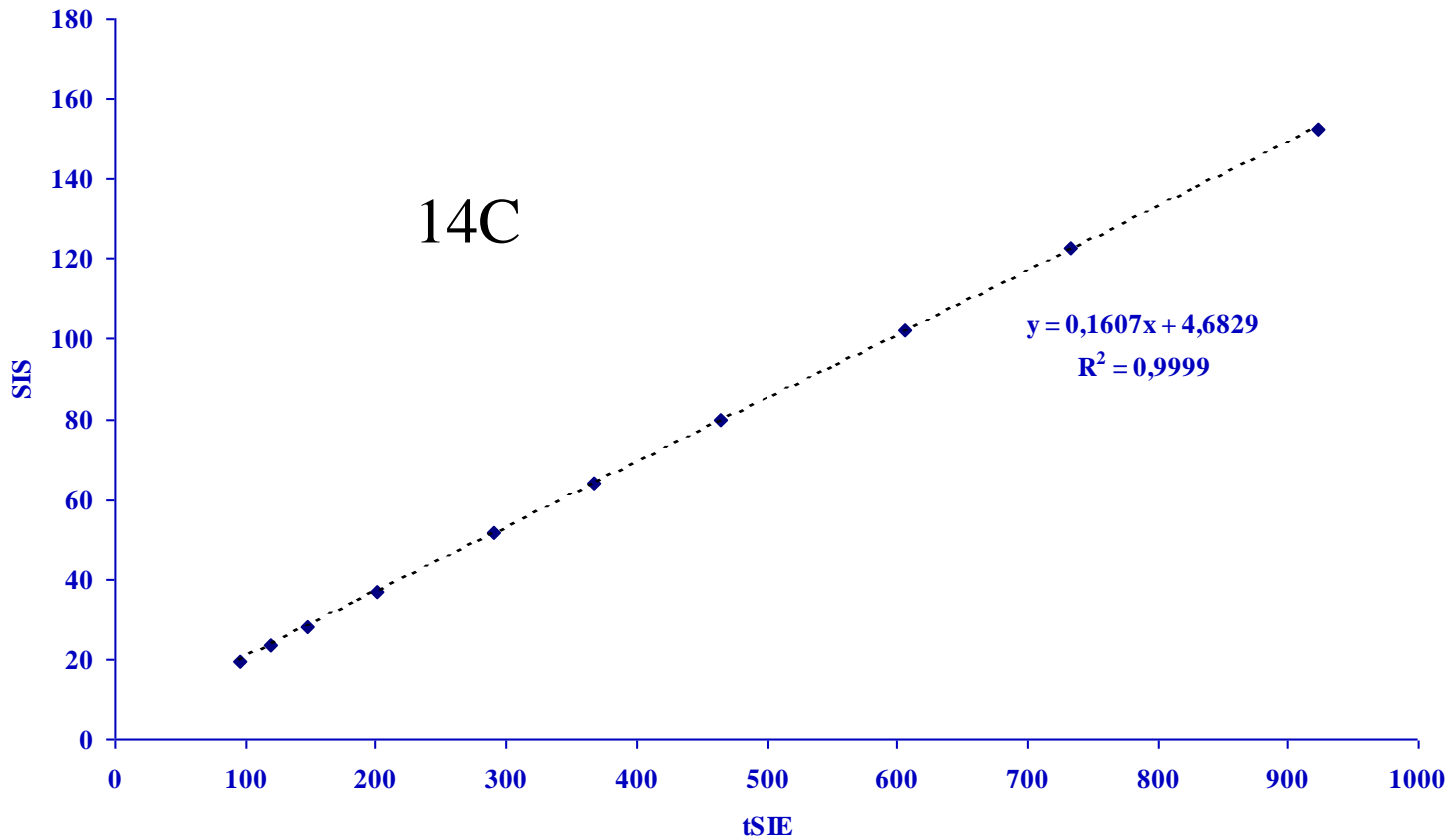


EFFET COMPTON 2

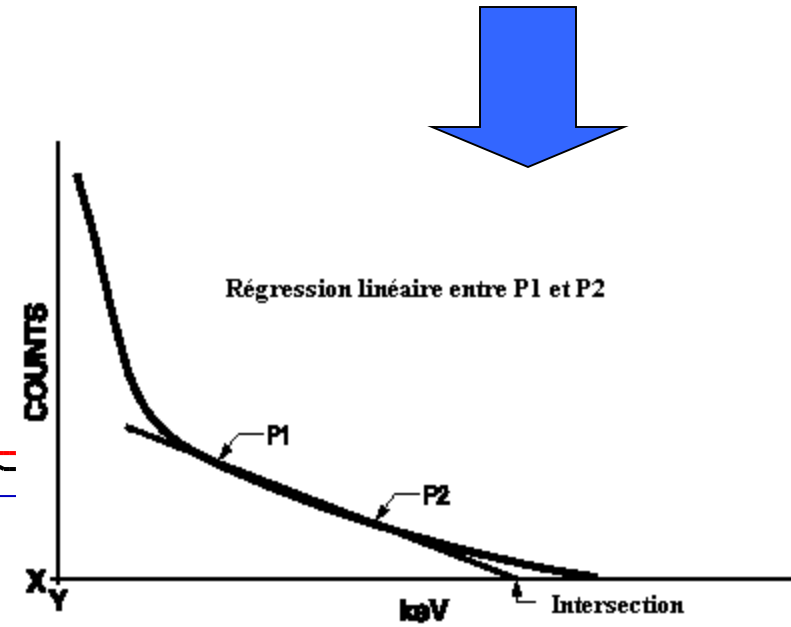
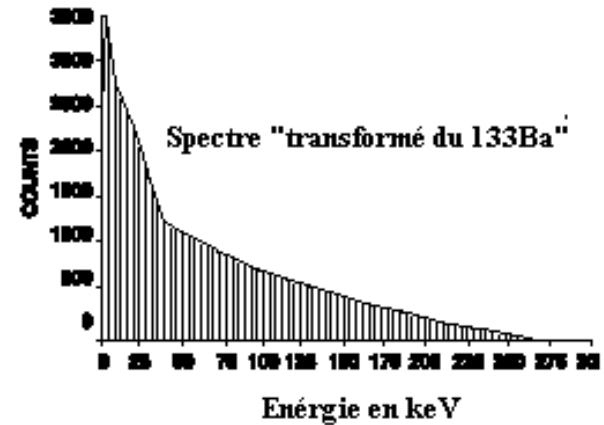
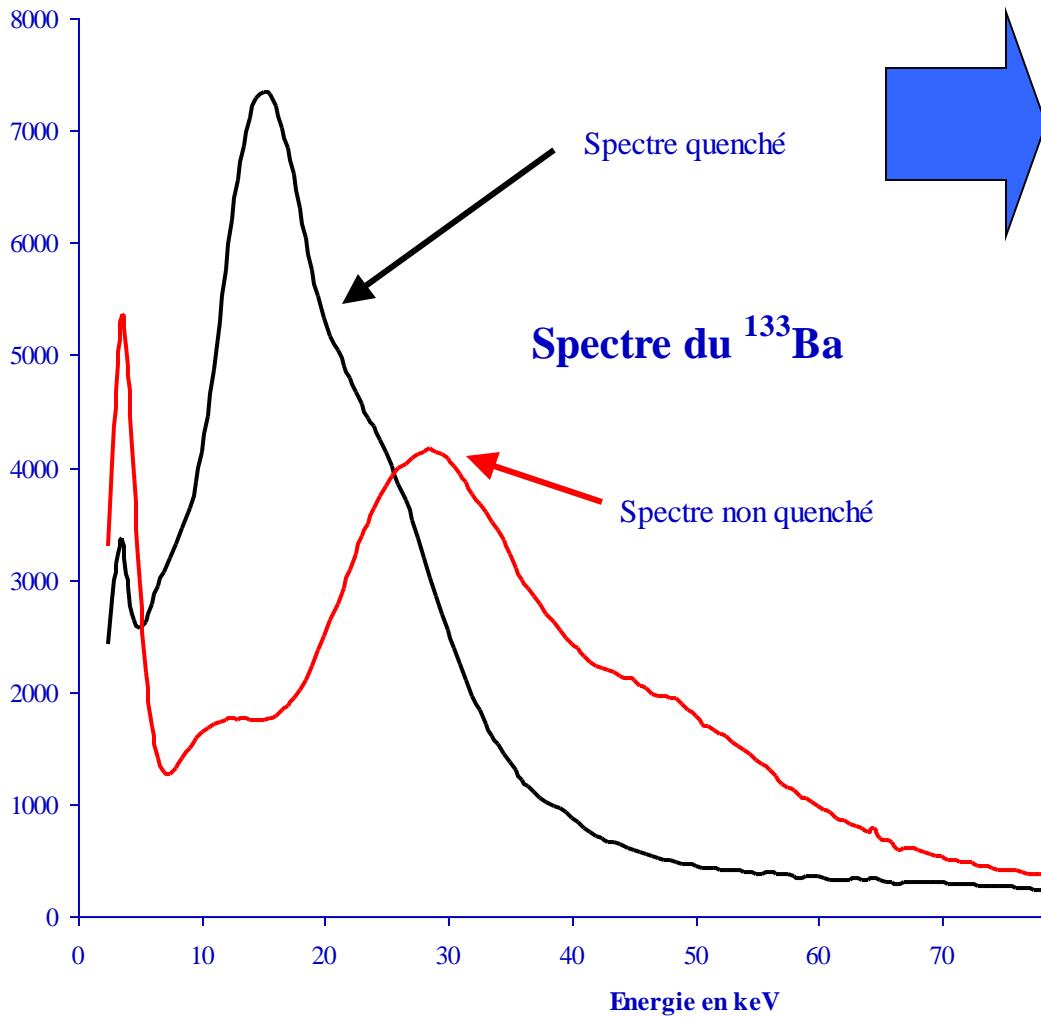




EQUIVALENCE DES DEUX INDICES SIS ET TSIE

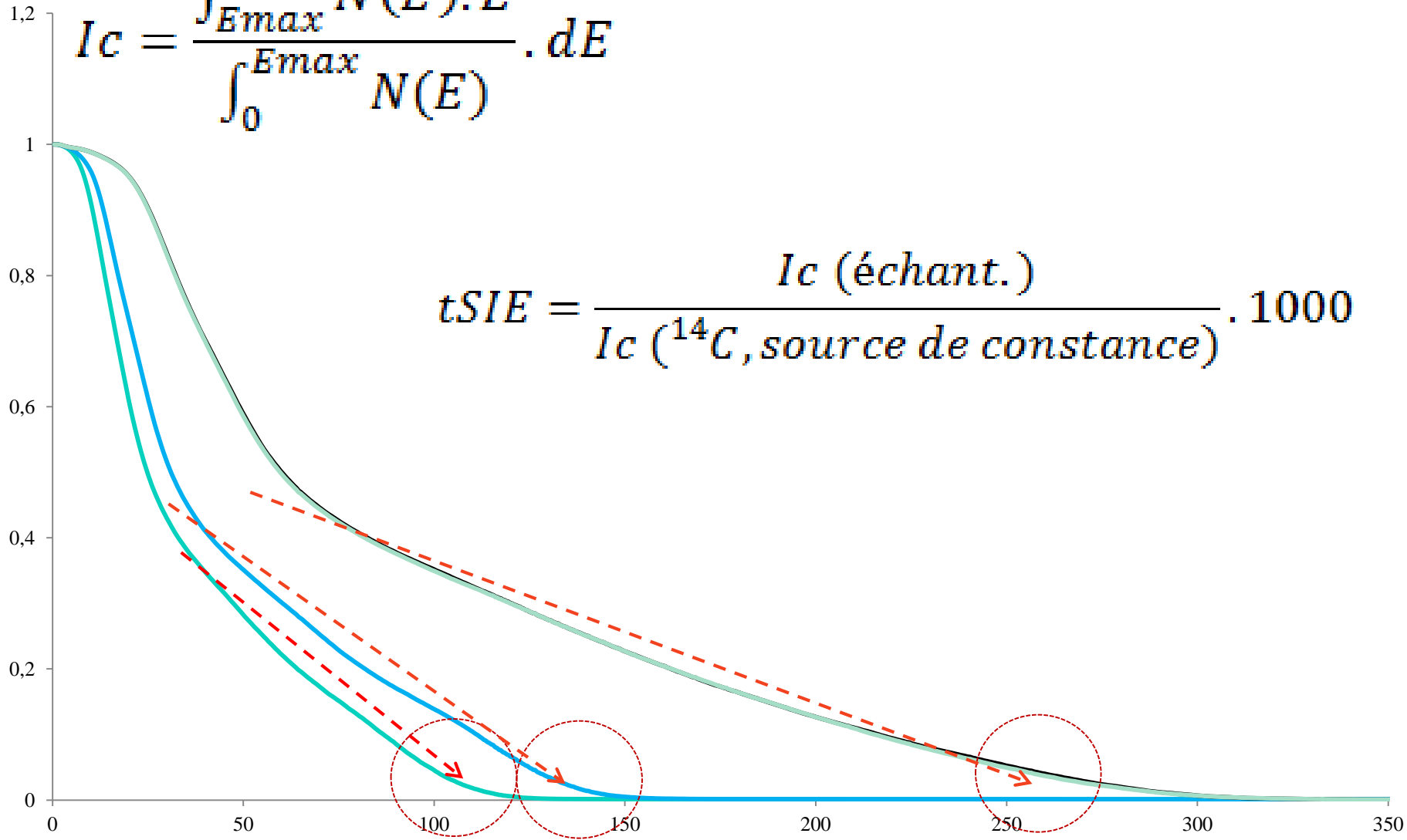


CALCUL DU TSIE : TRANSFORMED SPECTRAL INDEX EXTERNAL (AMPLIFICATION LINÉAIRE)



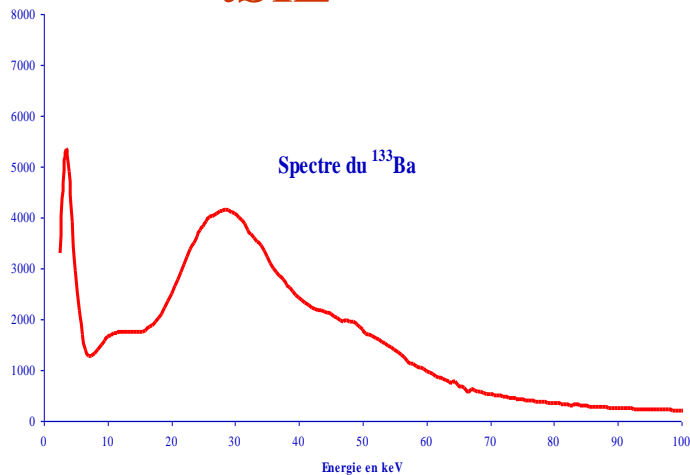
APPLICATION (AMPLIFICATION LINÉAIRE)

$$Ic = \frac{\int_{E_{max}}^E N(E) \cdot E \cdot dE}{\int_0^{E_{max}} N(E) \cdot dE}$$

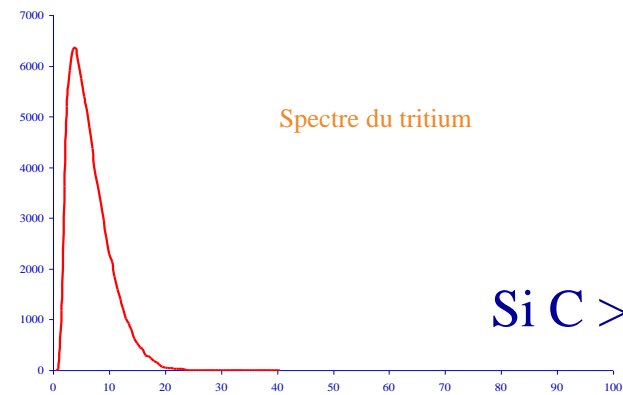


INTÉRÊT DE L'INDICE TSIE EN ENVIRONNEMENT

tSIE

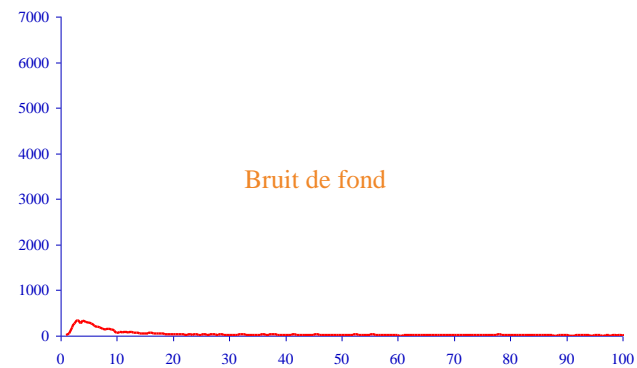
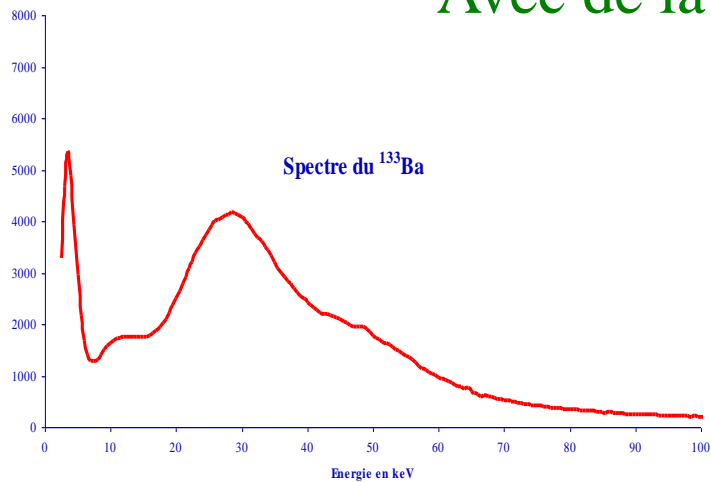


SIS



Si C > 500 cpm

Avec de la radioactivité

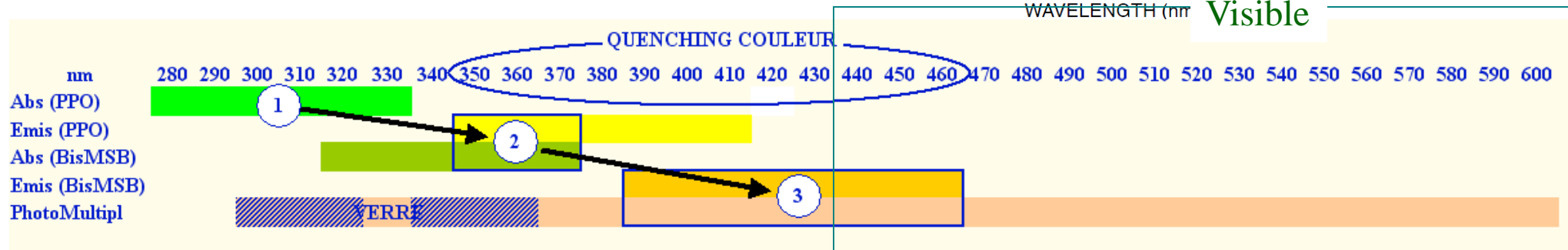
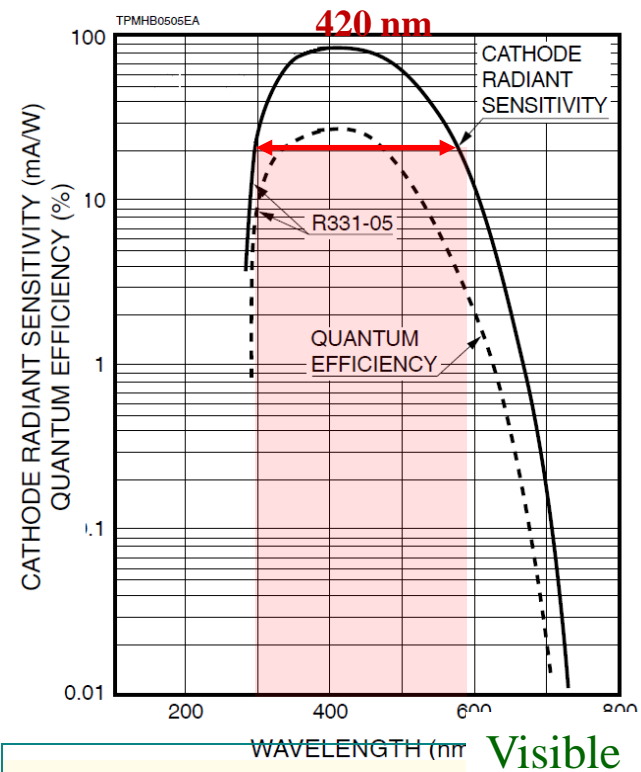


Pas de radioactivité

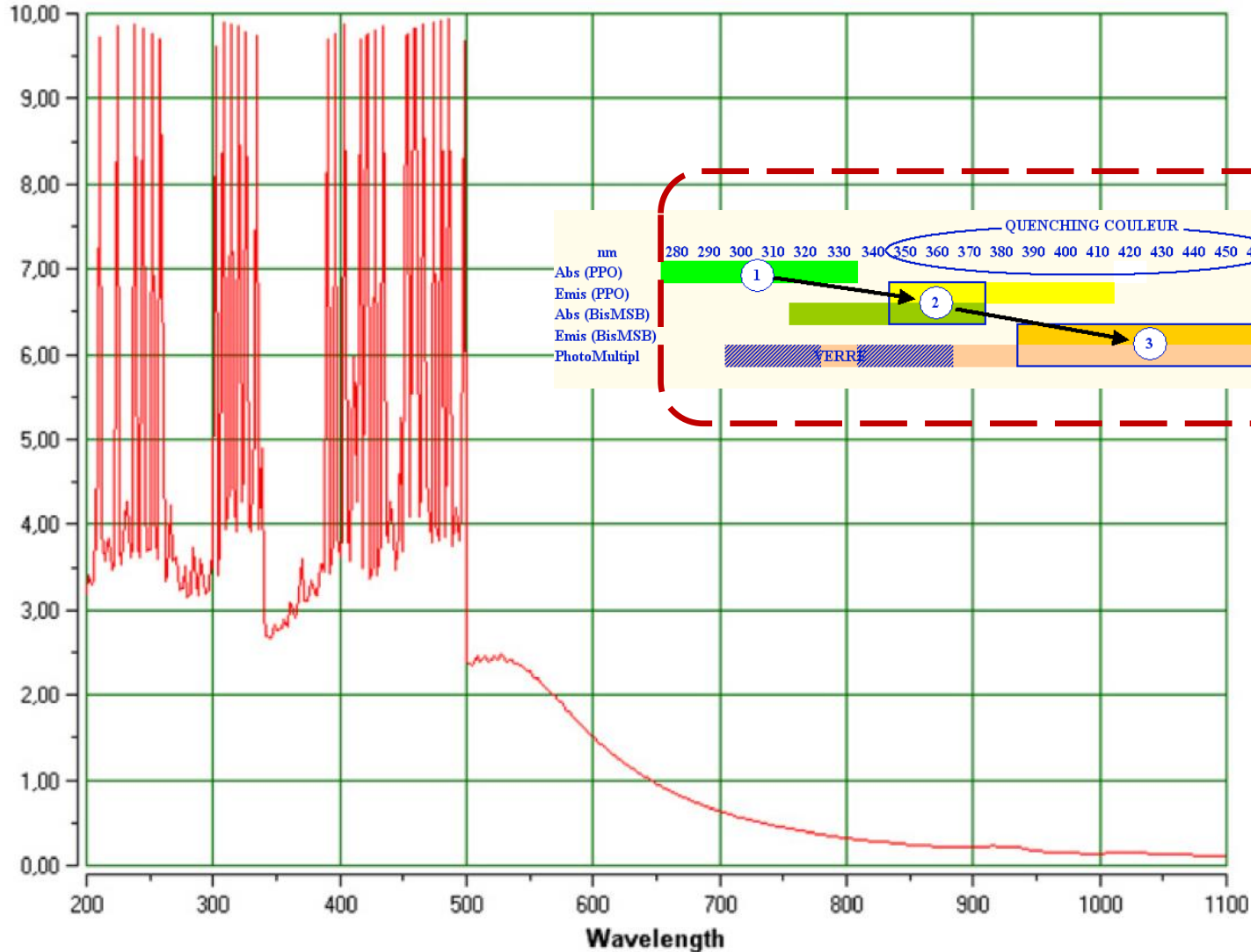
IV LE QUENCHING COULEUR ET LA

QUENCHING COULEUR ET CHIMILUMINESCENCE

Couleur	longueur d'onde
ultra-violet	<400 nm
violet	400 à 462 nm
bleu	462 à 500 nm
vert	500 à 577 nm
jaune	577 à 600 nm
orange	600 à 625 nm
rouge	625 à 670 nm
infra-rouge	>670 nm



CAS D'UNE HUILE DE MOTEUR OU DE POMPE

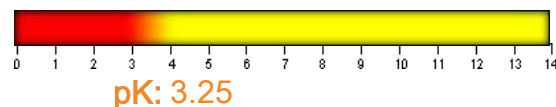
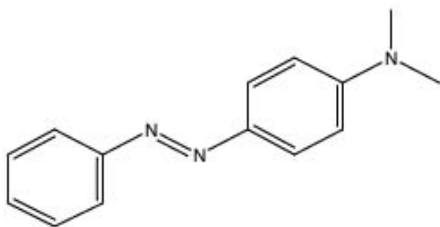


EXEMPLES D'AGENTS QUENCHANT COULEUR

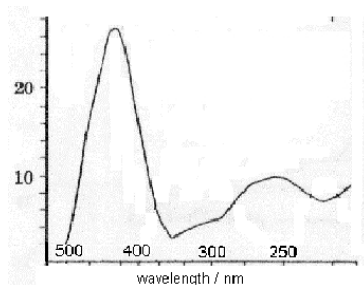
- Tous les pigments rougeâtres :
 - Le vin
 - Le sang
 - Les marqueurs à encre rouge
 - L'hydroxyde ferrique
 - Certains acides humiques
 - L'urine, ...

QUANTIFICATION DU QUENCHING COULEUR

Exemple d'agents quenchants utilisés : le jaune de diméthyle



CAS : 60-11-7



Gamme d'étalonnage pour du jaune de diméthyle à 0,001% (en μl) :

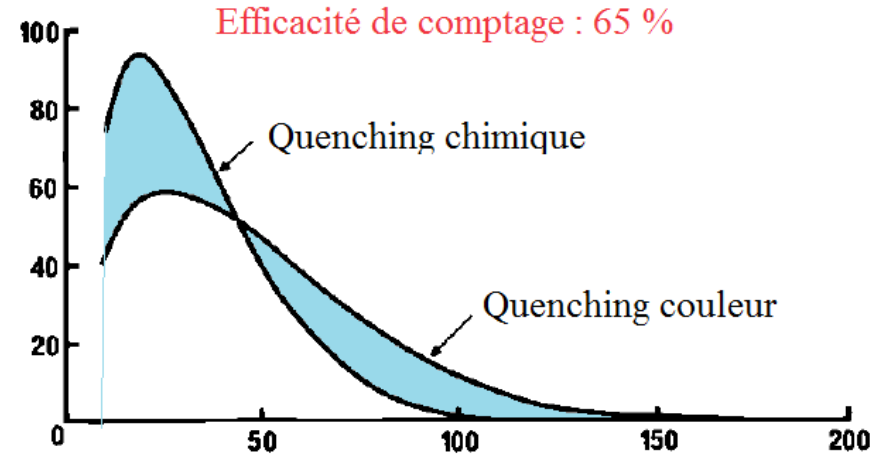
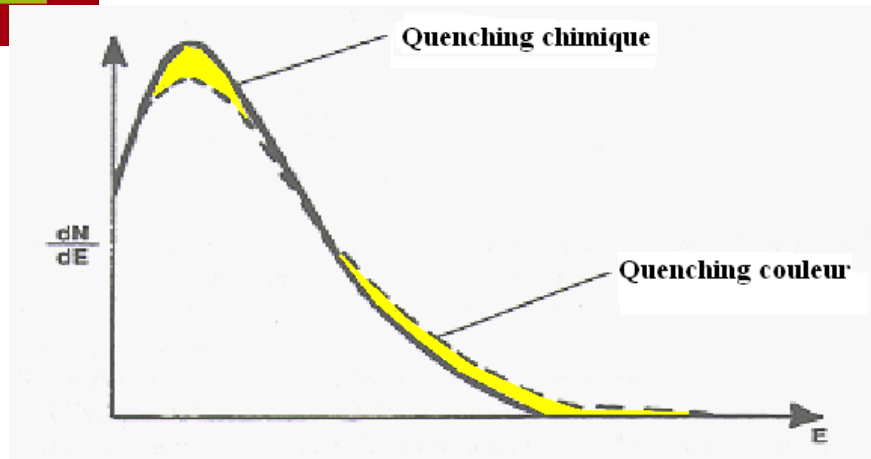
0 – 100 – 200 – 300 – 400 – 500 – 600 – 700 – 800 – 900 – 1000

METHYL RED

SPECIFICATION SHEET

CAS No.	493-52-7	<p>The image shows the chemical structure of Methyl Red in its quinonoid form, which is the structure responsible for its color. It features a central carbon atom double-bonded to two nitrogen atoms. One nitrogen is part of a dimethylamino group (-N(CH₃)₂), and the other is part of a quinonoid ring system fused to a benzene ring. A carboxylic acid group (-COOH) is attached to the quinonoid ring.</p>
C.I.No.	13020	
Chemical Formula	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	
Molecular Weight	269.31	
Melting Point	179-182° c	
Dye Content	~95%	
Absorption Max(pH4.5)	523-526 nm	
Absorption Max(pH6.2)	430-434 nm	
Absorptivity(1%,1cm)pH 4.5	>1330	
Absorptivity(1%,1cm)pH 6.2	>700	
Transition Range	pH 4.2 - 6.2 Red - Yellow	
Loss On Drying (110 ° c)	< 5%	

COURBE DE QUENCHING CHIMIQUE ET COURBE DE QUENCHING COULEUR

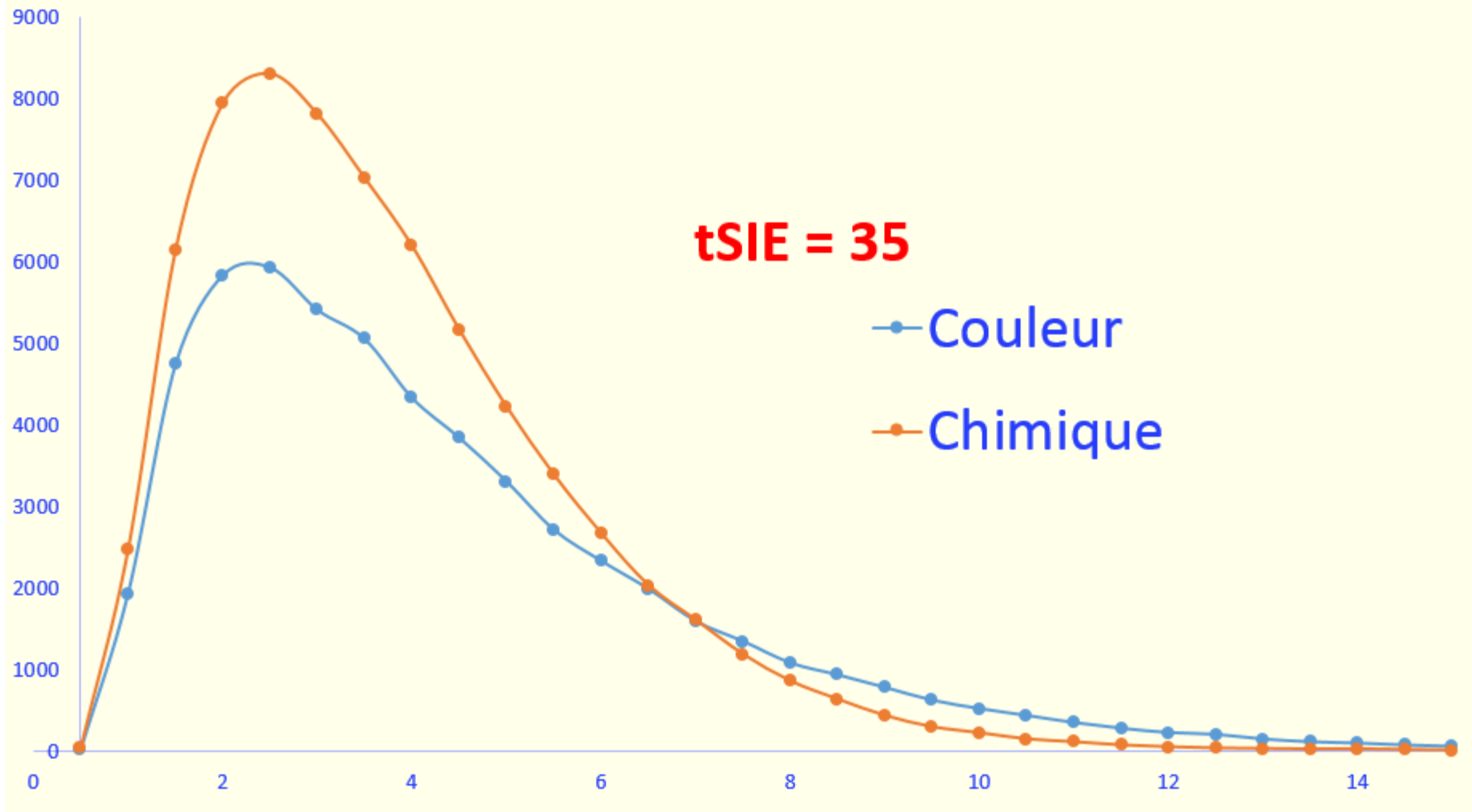


Quenching chimique : équation de Stern-Volmer

$$\frac{I^{\circ}}{I} \propto k [M]$$

Quenching couleur : loi de Beer-Lambert

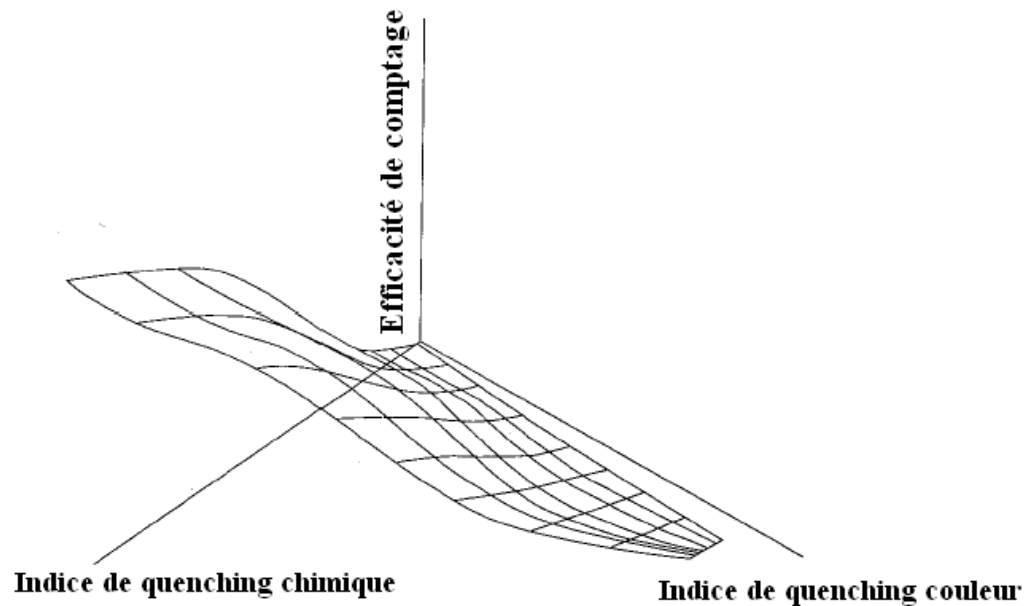
$$\frac{I^{\circ}}{I} \propto \text{EXP}(-\varepsilon.l.[M]) \approx k' [M] \text{ quand } [M] \text{ faible}$$



COURBE DE QUENCHING CHIMIQUE ET COURBE DE QUENCHING COULEUR

Peu de divergence entre ces courbes pour le tritium (faible nombre de photons émis)

De grosses divergences entre ces courbes pour le ^{14}C ou le ^{32}P





MÉTHODE DE DESTRUCTION DES PIGMENTS (AGENT QUENCHANT COULEUR)

Destruction sous **UV** (2 heure en plein soleil)

Avantage : aucun additif, aucun risque de chimiluminescence

Destruction au **peroxyde d'hydrogène** (0,2 ml d'H₂O₂ à 30% par ml d'échantillon)

Avantage : bon marché, miscible en milieu aqueux

Inconvénient : formation d'oxygène singulet source importante de quenching chimique (d'où l'importance de chauffer après réaction : 1 heure à 50°C)

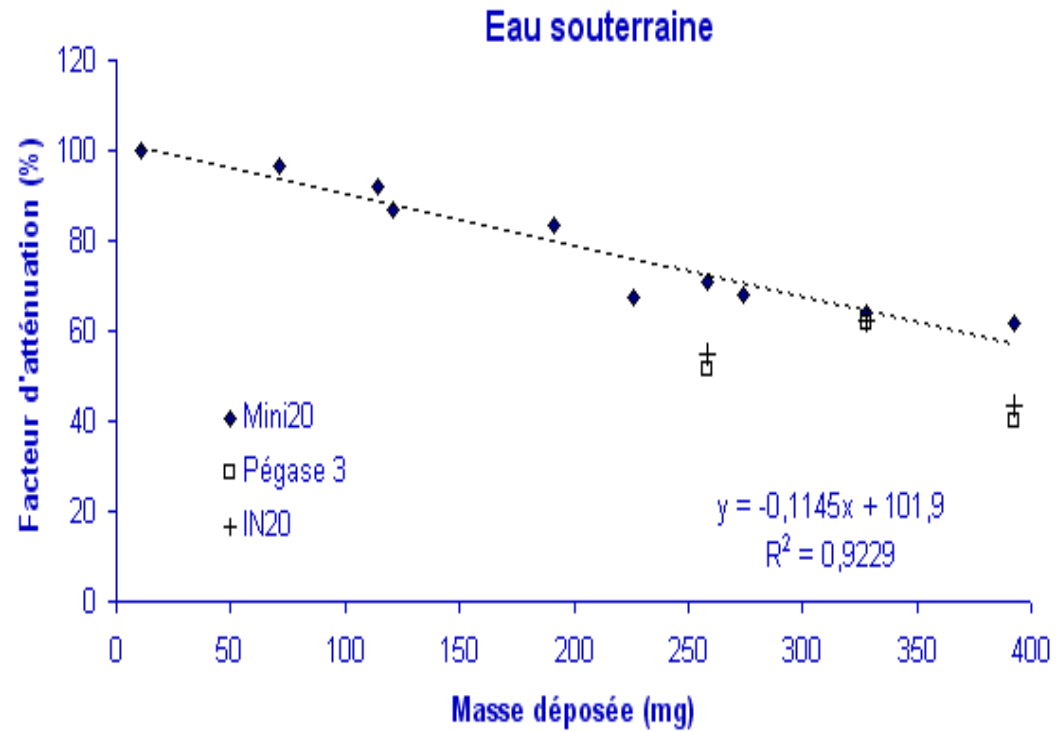
Destruction par le **Peroxyde de benzoyle**

Dissoudre 1 g de réactif dans 5 ml de toluène, chauffer doucement, ajouter 2 ml de ce mélange à 1 ml d'échantillon

Avantage pour les échantillons non aqueux

ÉTALONNAGE

ANALOGIE AVEC LES COURBES D'AUTOATTÉNUATION

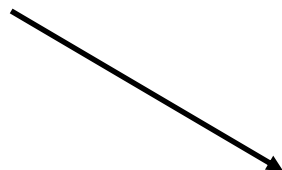


Étalonnage II

(Pas de référence)



**Mesure du quenching
(indice)**

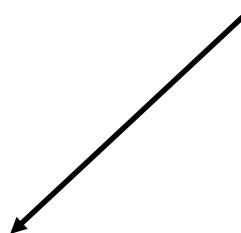


Étalonnage I

Source étalon

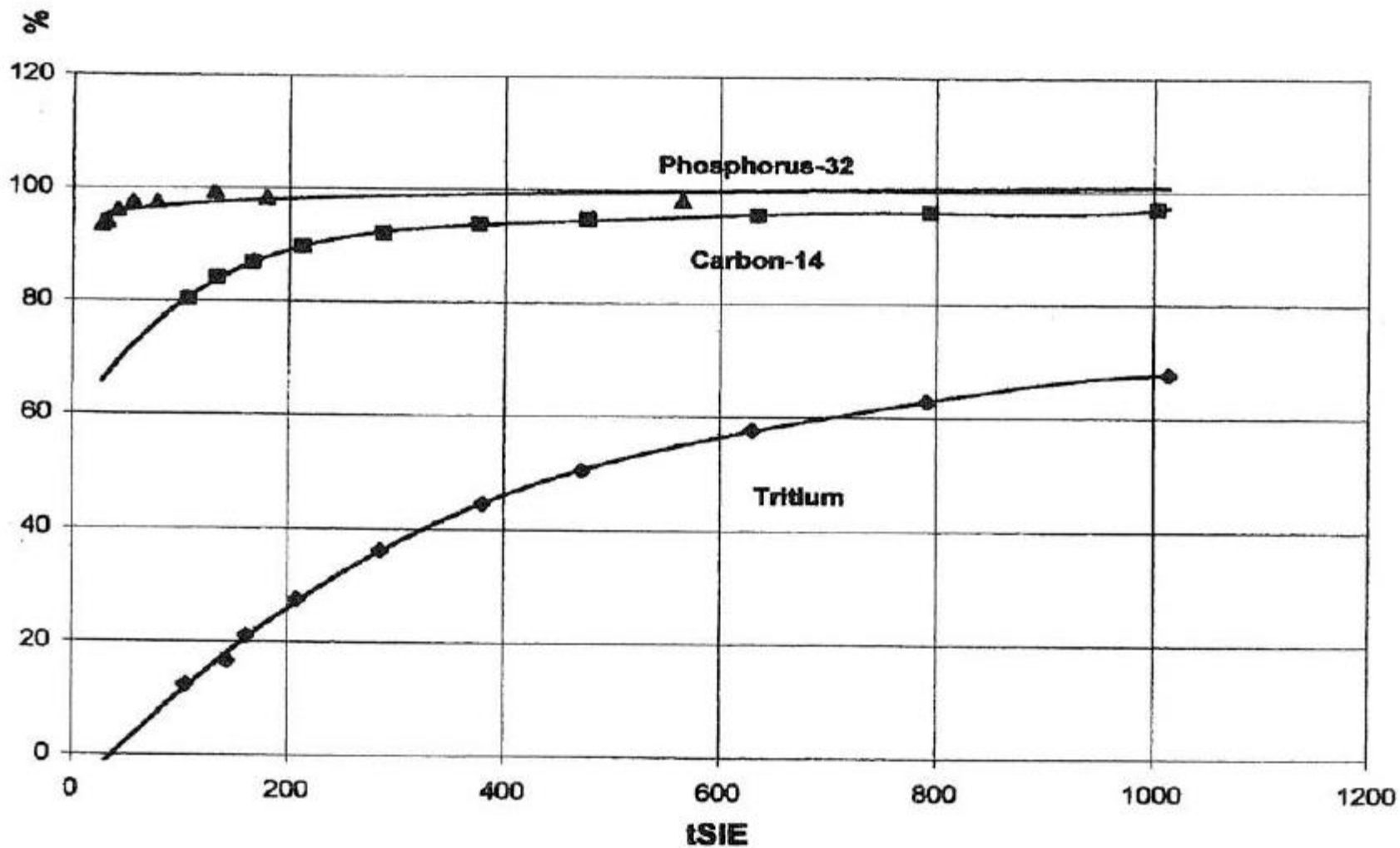


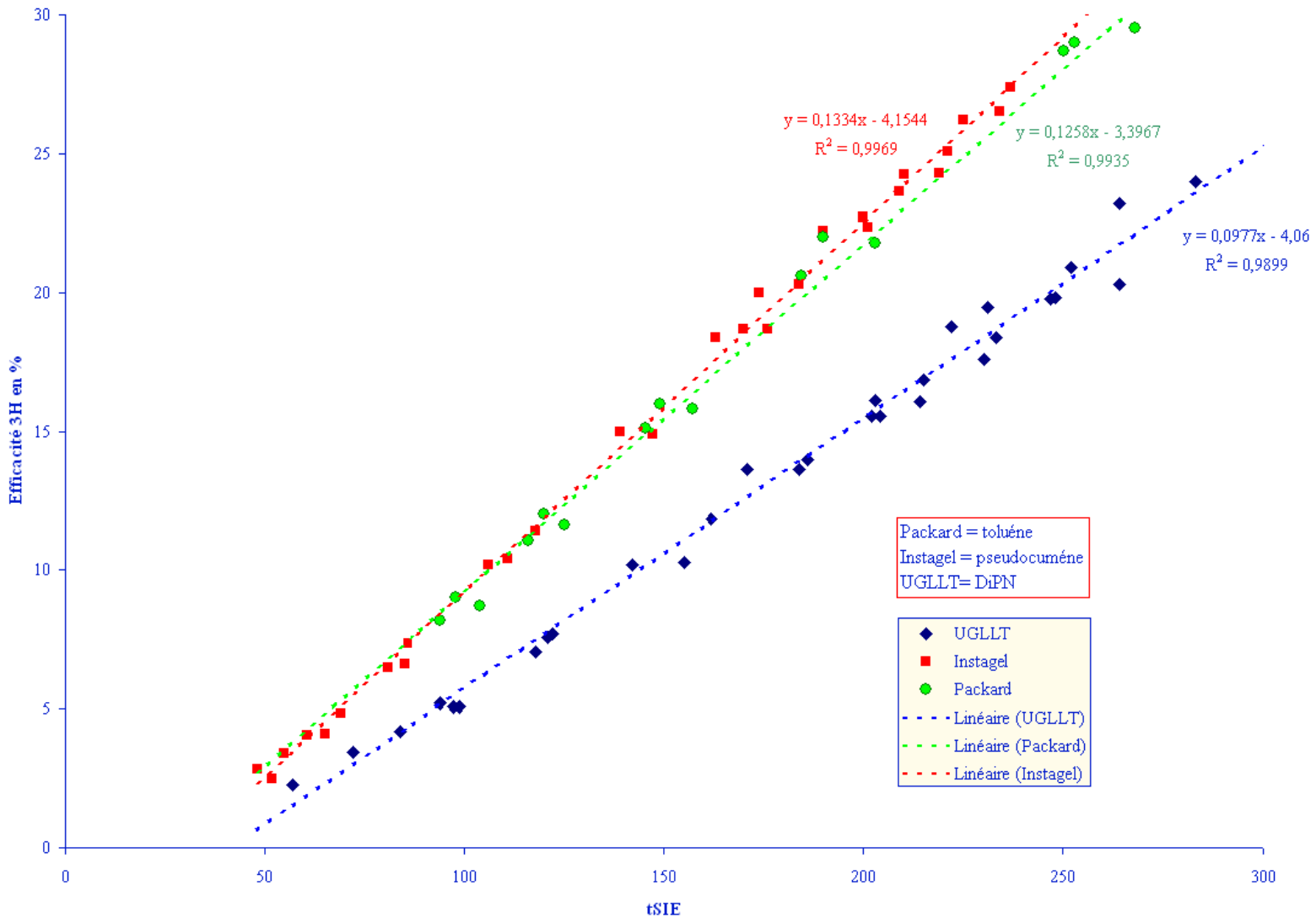
Efficacité déterminée



Courbe de quenching

COMPARAISON DES COURBES ^3H , ^{14}C ET ^{32}P

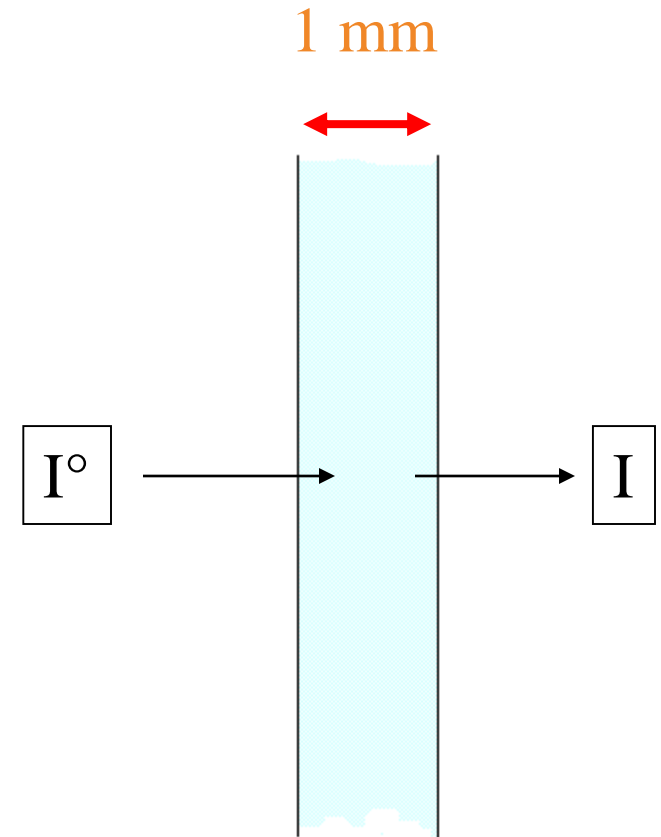




ABSORPTION DU RAYONNEMENT Γ DANS LES VIAL

^{133}Ba		μ/ρ (cm ² /g)	
E(keV)	I %	verre	PEHD
30,9	64,2	0,836	0,265
34,6	34,4	0,681	0,240
34,9	18,9	0,670	0,240
35,8	4,3	0,640	0,240
53,16	2,2	0,312	0,205
79,62	2,6	0,149	0,180
80,99	34,1	0,145	0,180
276,4	7,1	0,122	0,136
302,9	18,3	0,119	0,132
356	62	0,114	0,127
383,9	8,9	0,111	0,125

- Densité pyrex : 2,23 g/cm³
- Densité PEHD : 0,93 g/cm³



$$\frac{I}{I^{\circ}} = \sum_{i=1}^n I_i \cdot \text{EXP} \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \cdot \rho \cdot x \right]$$

ABSORPTION DU RAYONNEMENT Γ DANS LES VIAL

1 mm



^{133}Ba

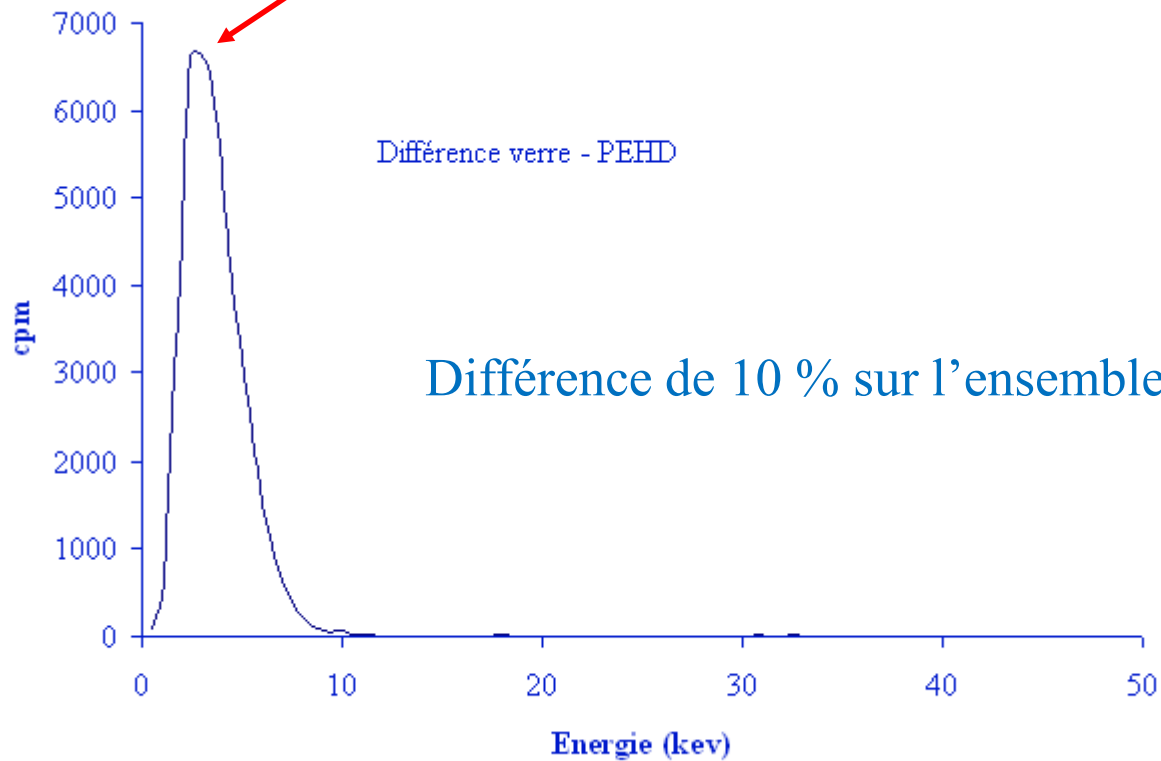
Verre : atténuation de $8,8 \approx 9 \%$
PEHD : atténuation de $1,8 \approx 2 \%$

Verre	PEHD
288	291
292	295
318	339
321	332
324	342
327	342
329	345
335	342
338	359
344	356
351	355
358	352
364	370



LE BRUIT DE FOND DES FIOLES EN VERRE

Différence probablement due au ^{40}K

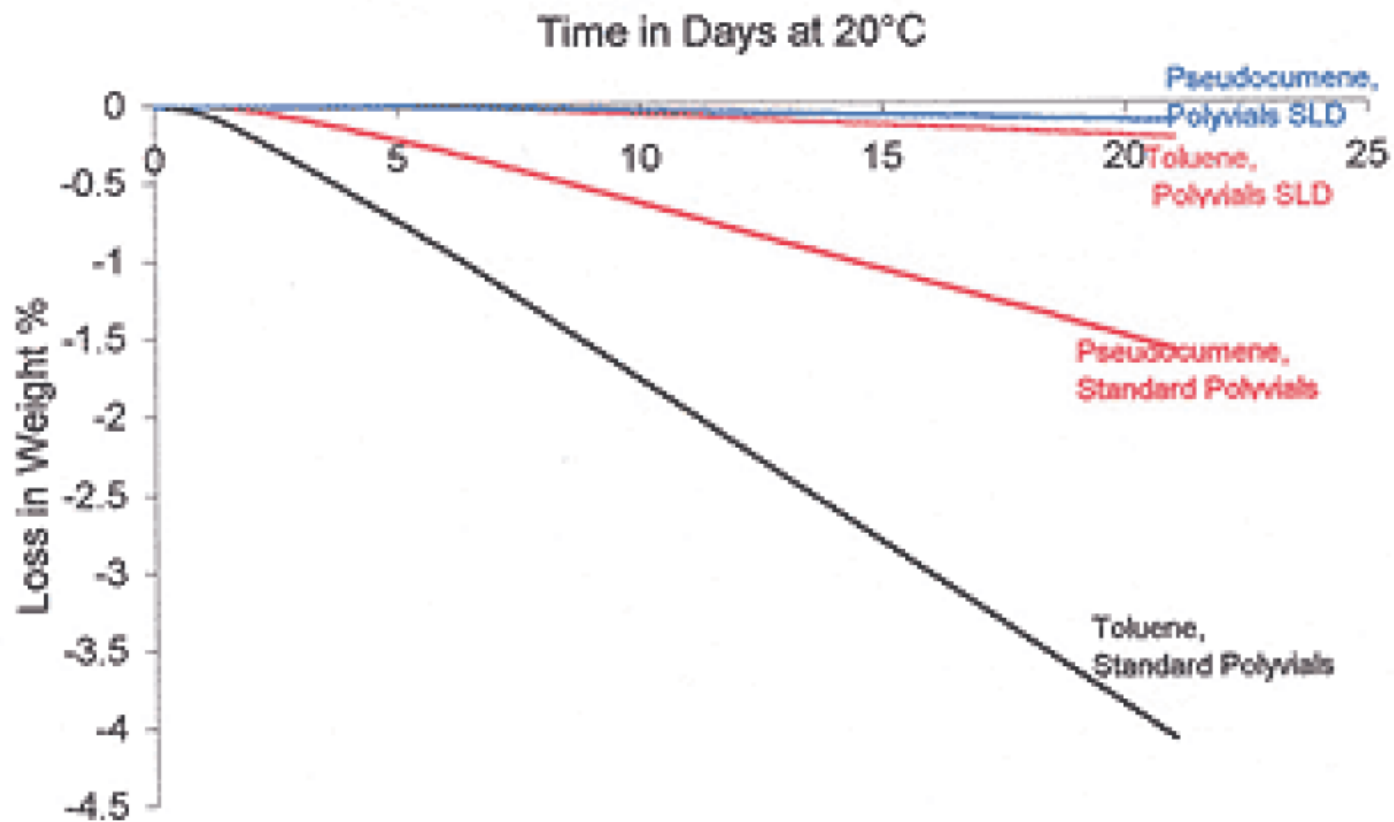


CHOIX DU FLACONNAGE

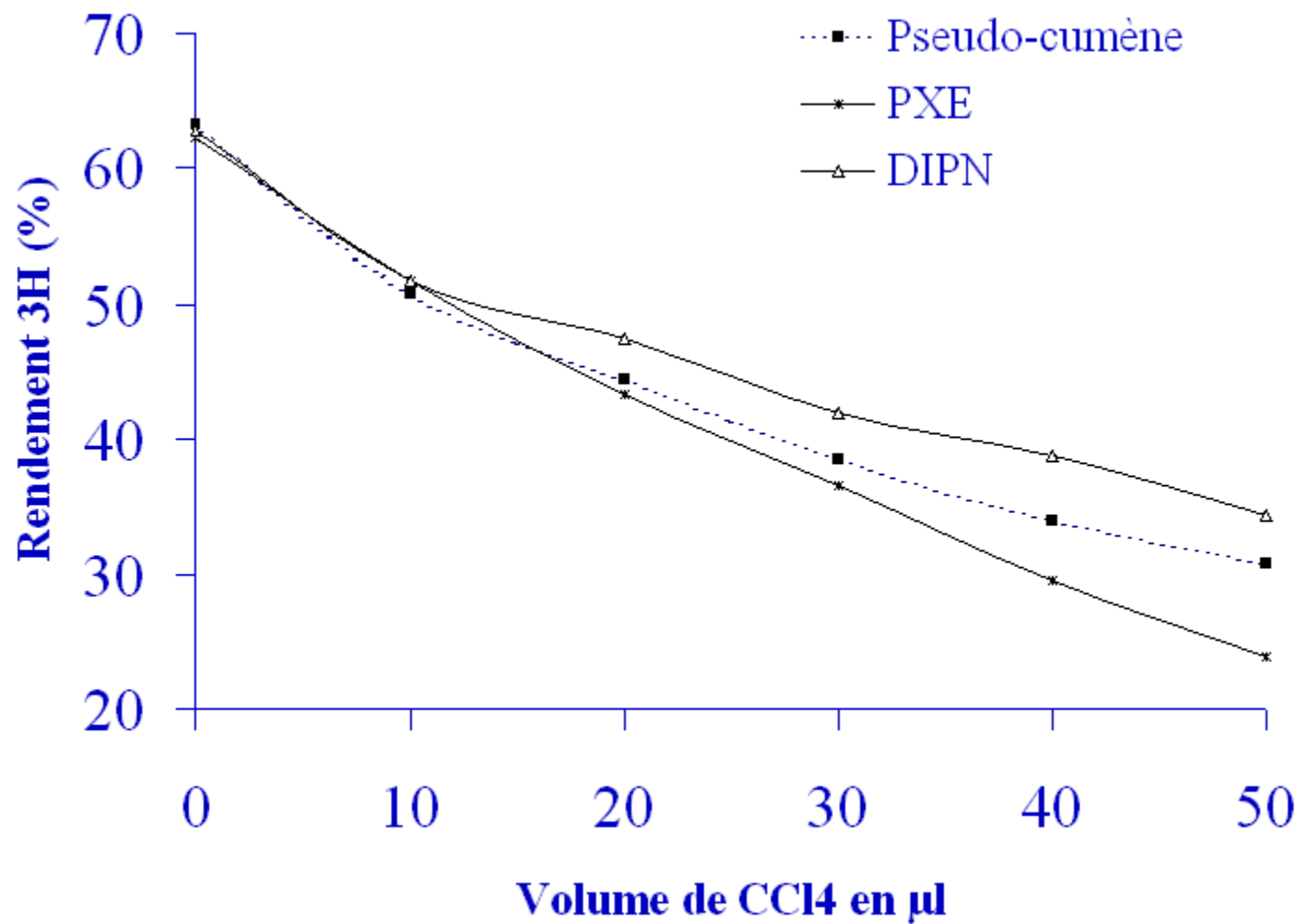


Scintillateur liquide

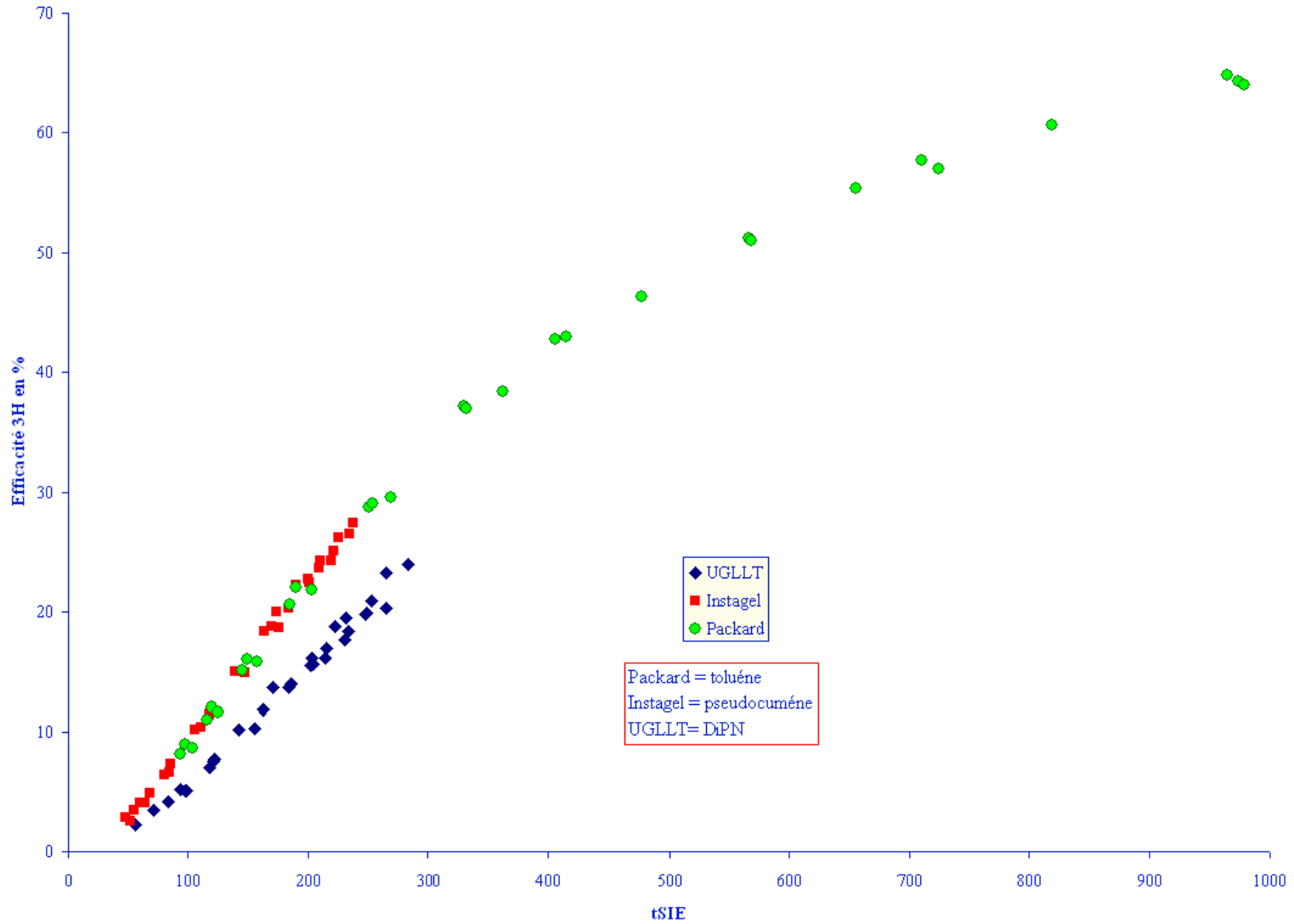
Parois : Scintillateur annexe



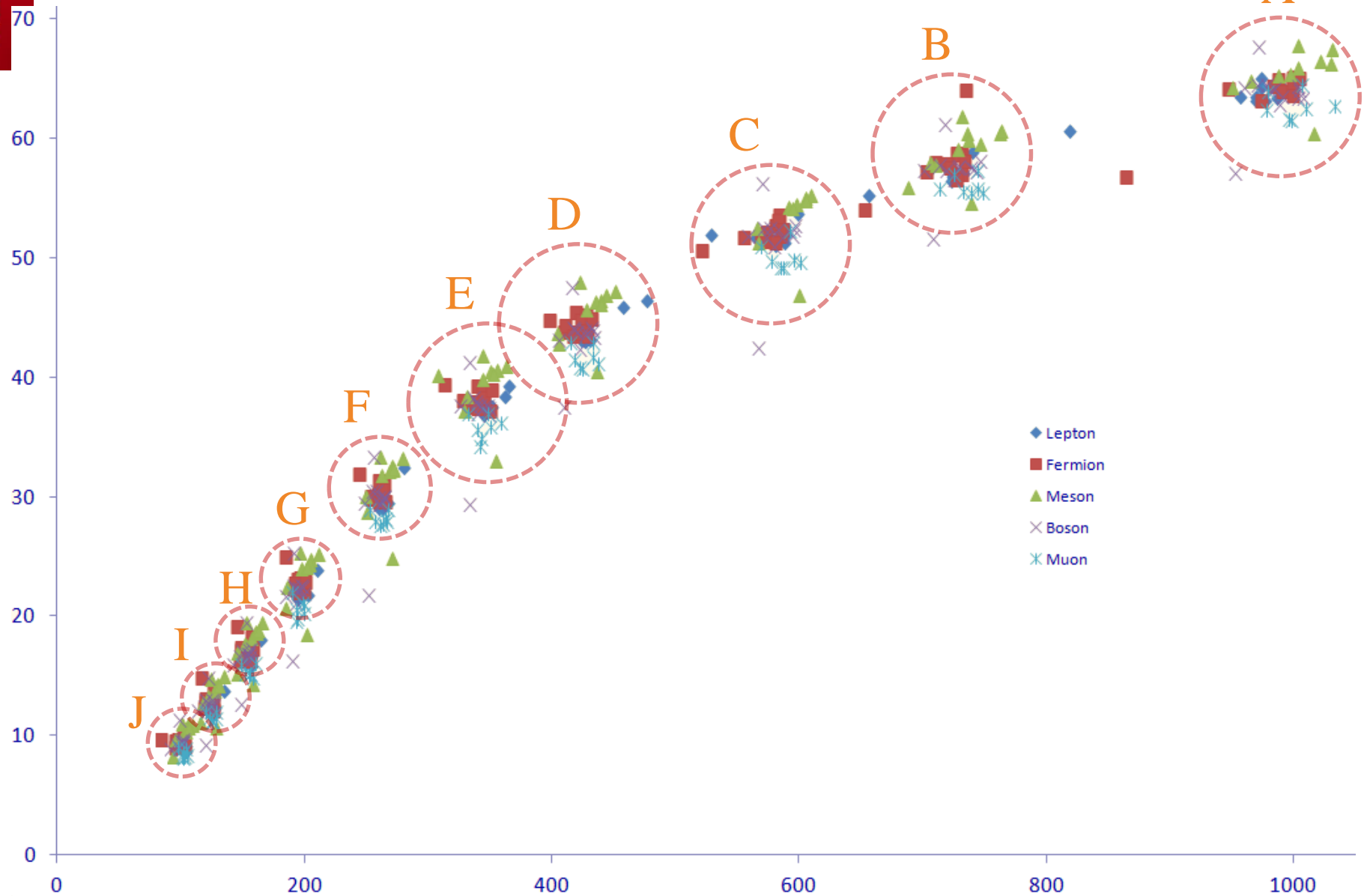
CHOIX DE SON SOLVANT



CHOIX DE SA GAMME

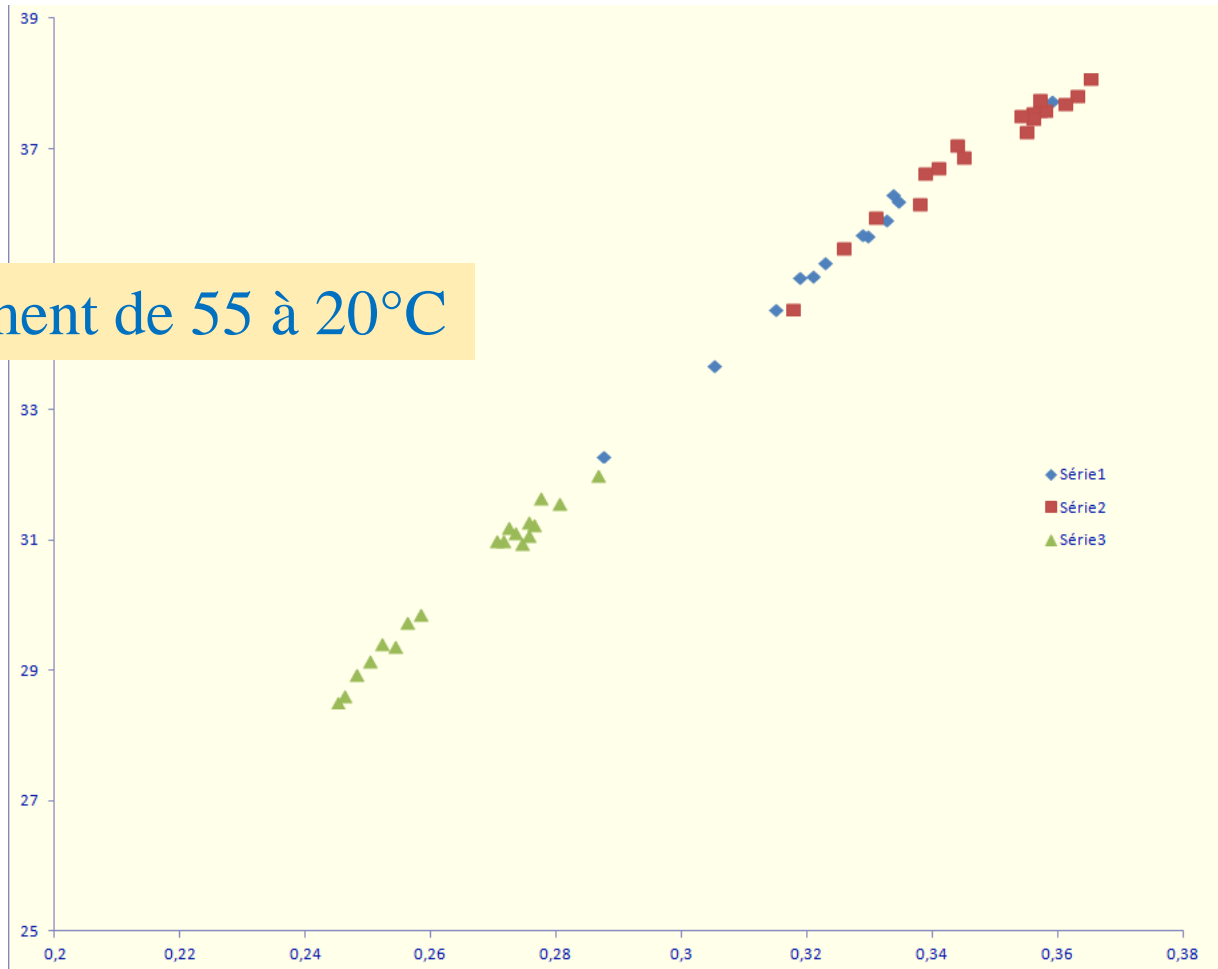


CHOIX DE L'AGENT QUENCHANT



Efficacité (%)

Refroidissement de 55 à 20°C

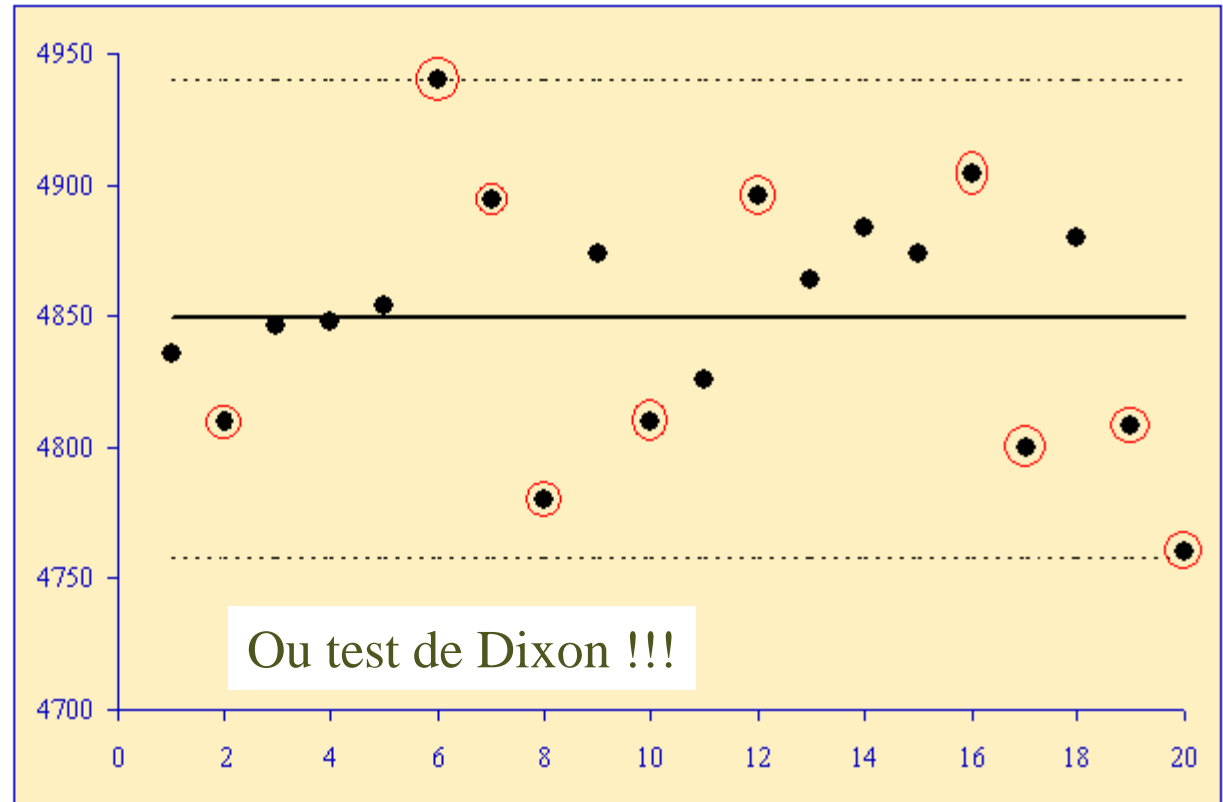


Quenching (tSIE/1000)

- Activité de la source : 40 Bq/g (2 400 dpm/ml) à 400 Bq/g (24 000 dpm/ml)
- Forme : Thymidine (tritium) ou glucose (radiocarbone)
- Volume de l'ajout : 1 ml
- Activité par fiole : de 3 000 à 30 000 dpm

RÉALISATION DE SA COURBE D'ÉTALONNAGE

Echantillon n°	Activité
1	4836
2	4810
3	4846
4	4848
5	4854
6	4940
7	4894
8	4780
9	4874
10	4810
11	4826
12	4896
13	4864
14	4884
15	4874
16	4904
17	4800
18	4880
19	4808
20	4760

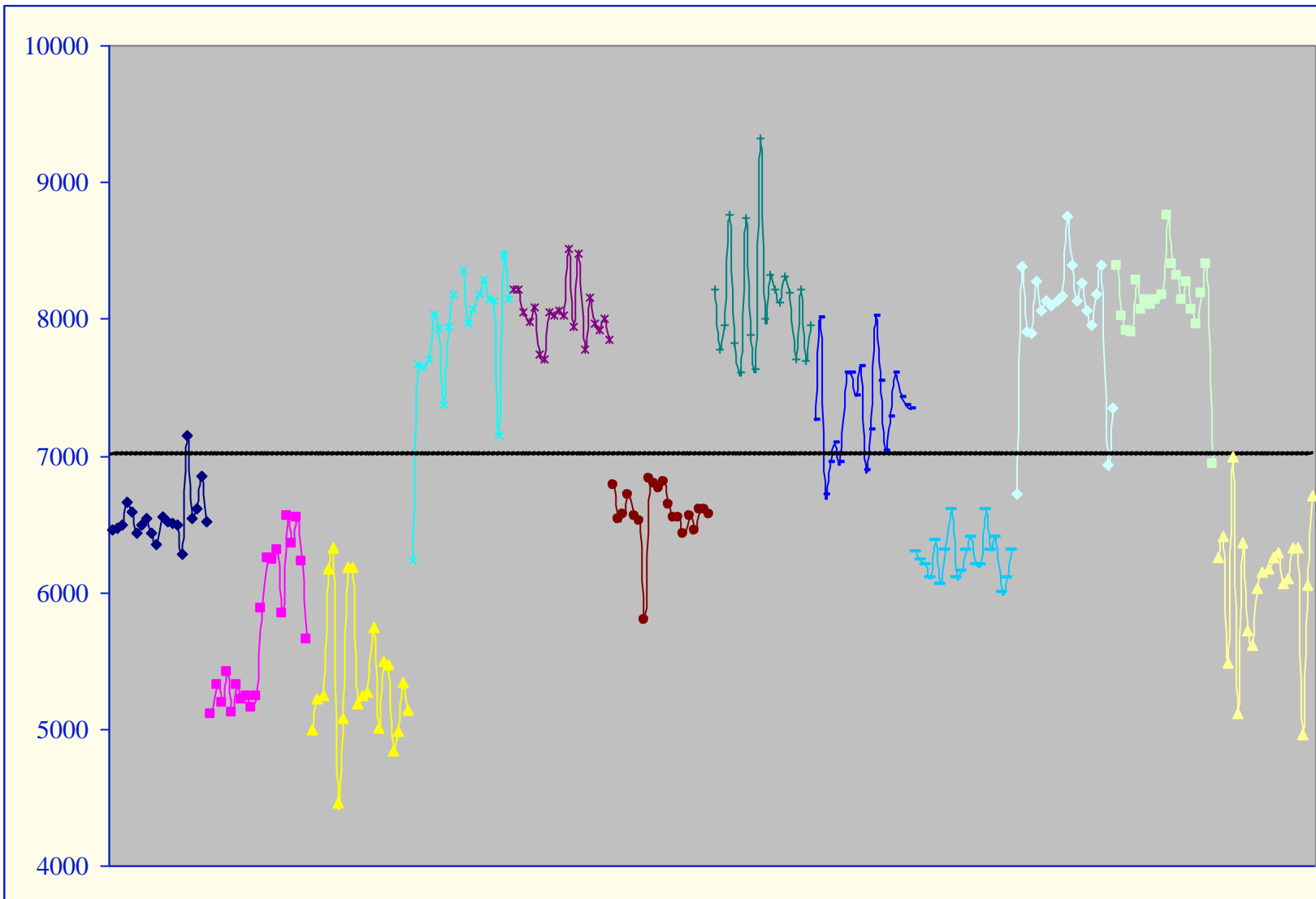


Moyenne : 4849 cpm

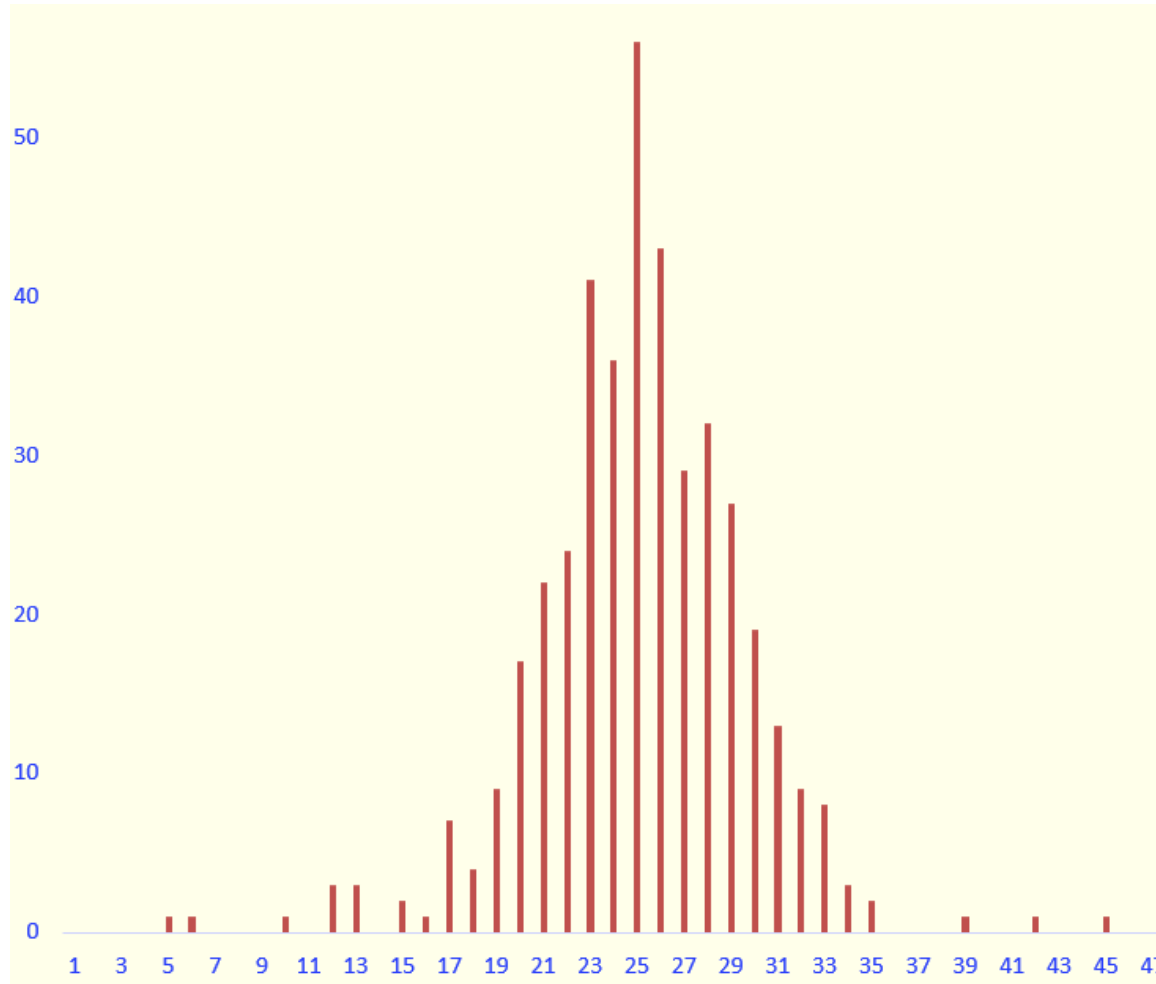
Erreur : $2.46 = 92$ cpm

⇒ Erreur de 2 %

ÉVALUATION DES INCERTITUDES DUES AUX MANIPS



ÉVALUATION DE L'ÉCART TYPE (PIPETAGE DE 8 ML D'EAU)



$$2\sigma = 1,4 \%$$

$$n = 421$$

Concentration de nitrométhane à rajouter

Toluene standards (15mL)	Ultima Gold standards (15mL)
0 μ L	0 μ L
1 μ L	5 μ L
5 μ L	10 μ L
11 μ L	15 μ L
17 μ L	26 μ L
25 μ L	45 μ L
35 μ L	70 μ L
45 μ L	110 μ L
55 μ L	150 μ L
66 μ L	230 μ L

MODÉLISATION D'UNE COURBE « TOLUÈNE » (GAMME PACKARD)

