

- Toxicité et convivialité (odeur, point éclair, biodégradabilité, ...)
- Faible perméabilité du PEHD
- Bon solvant des solutés (quid du quenching chimique)
- Bonne résistance à la chimiluminescence
- Bonne résistance au quenching chimique et/ou couleur
- Bonne efficacité de comptage
- Bonne stabilité dans le temps

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



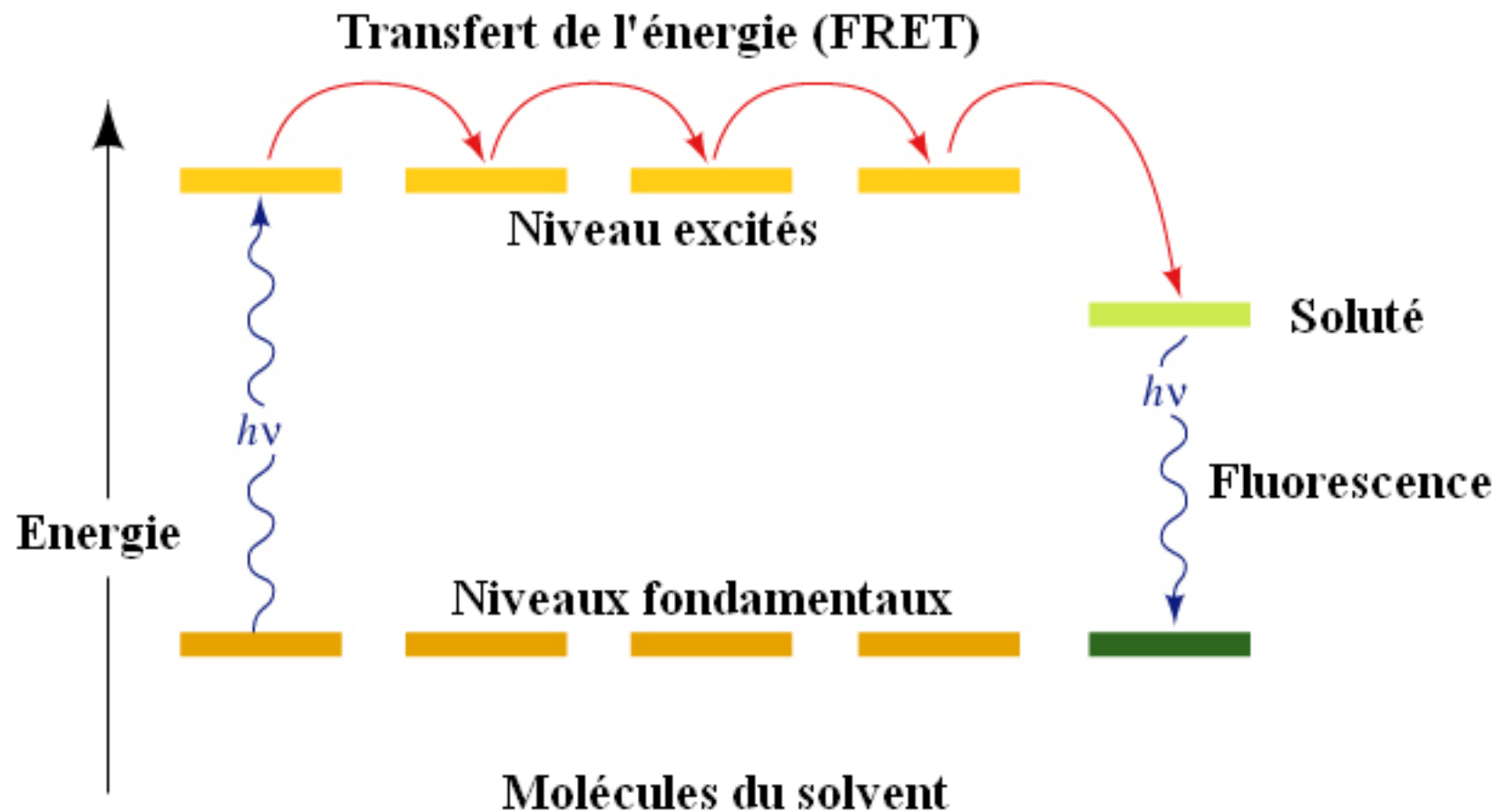
PARTIE I : LIQUIDE SCINTILLANT DE BASE

**-SOLVANT
-2 SOLUTÉS**

1. Excitation du solvant
2. Transfert de l'énergie
3. Excitation/Fluorescence du soluté 1

(Excitation/Fluorescence du soluté 2)

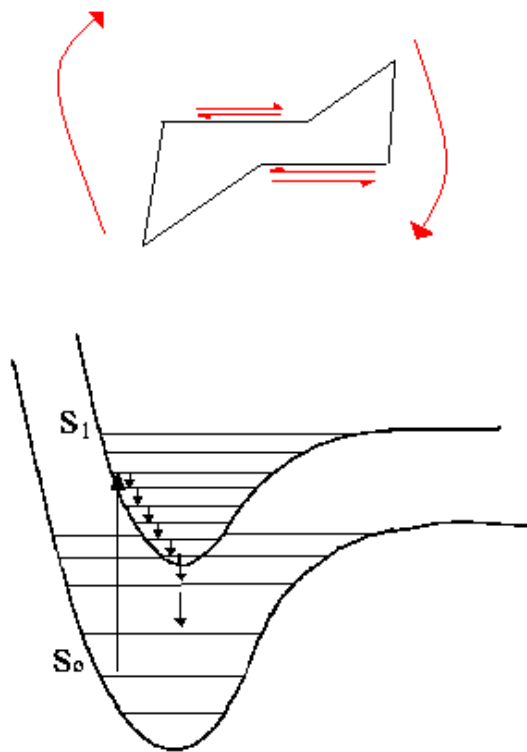
PROPAGATION DE L'ÉNERGIE



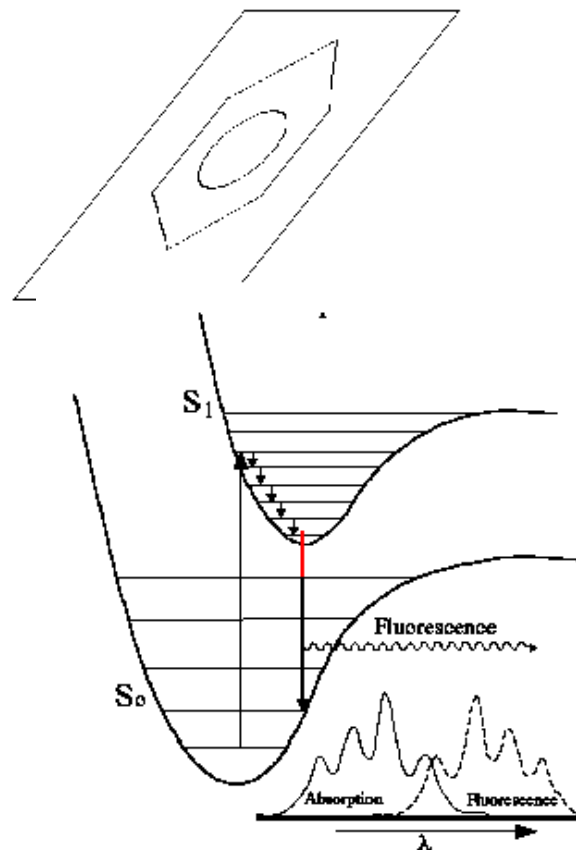
EFFICACITÉ RELATIVE DE COMPTAGE : PERFORMANCE DES SOLVANTS

Di-isopropylnaphthalène	100
Pseudocumène	100
Xylène	98
Phenyl-cyclohexane	92
Cumène	90
PXE	90
Toluène	90
Anisol	90
Phenyl-alcane (alkyl-benzene)	84
n-Heptane	63
Dioxane - 1,4	63
Acétone	11
Ethanol	0
Ethylene glycol	0

QUEL TYPE DE SOLVANT



La molécule s'agite : perte de l'énergie sous forme de chaleur



Molécule rigide, l'énergie peut être émise sous forme de fluorescence

CAS PARTICULIER DU DiPN

Un seul isomère : DiPN à l'état **état solide**

Mélange d'isomères (2,6) – (2,7) – (1,4) – (1,5) : Le DiPN à l'**état liquide**

Isomère	N° CAS
2,6	24157-81-1
2,7	40458-98-8
1,4	24157-79-7
mélange	38640-62-9

Économique : le DiPN est un solvant de l'industrie du papier

Lorsqu'il est sulfonaté on obtient une famille de pesticides
⇒ Attention à H₂SO₄

Pour des échantillons organiques :

LAB

PXE

Pour des échantillons aqueux :

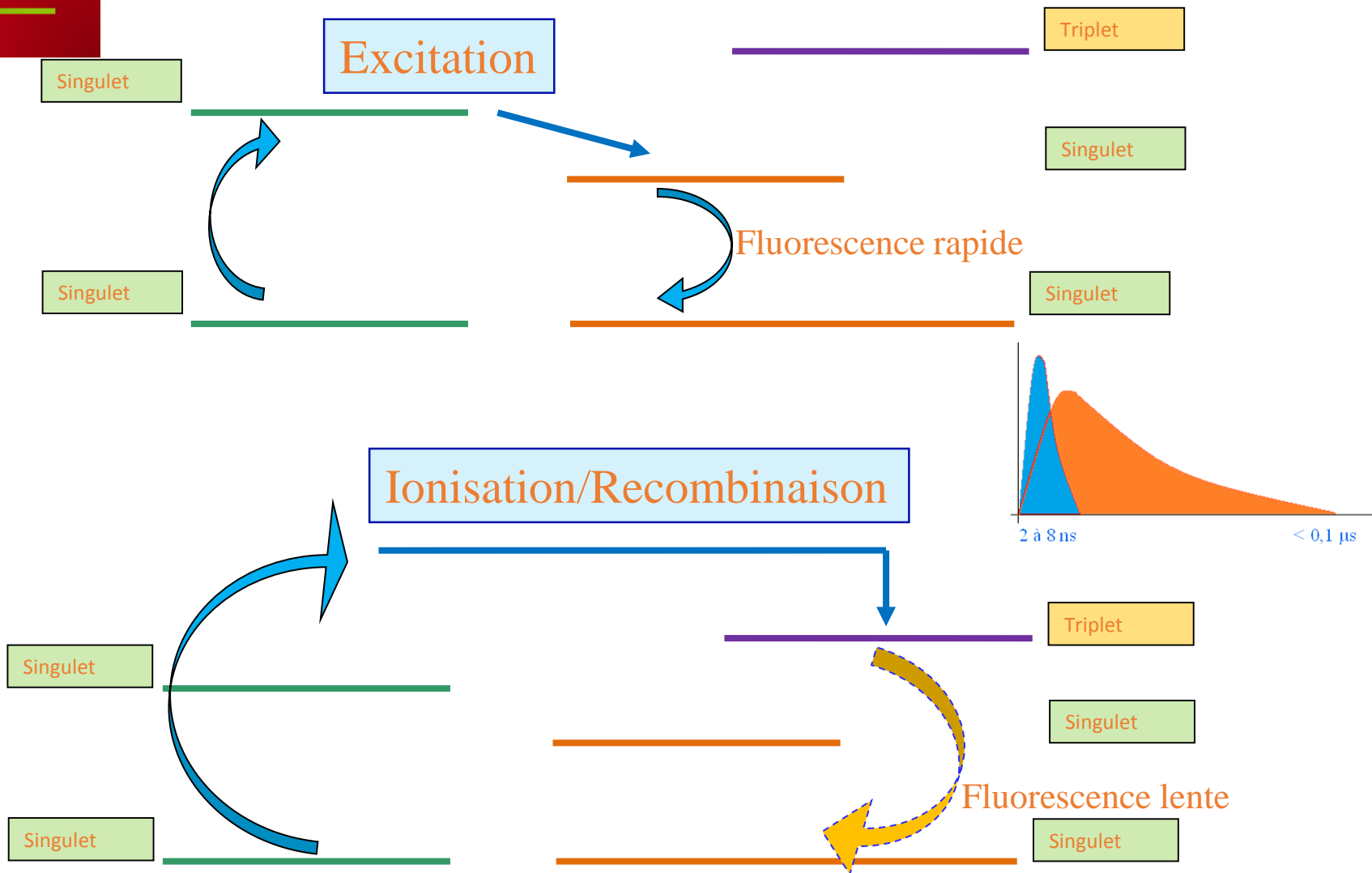
DiPN

Pseudocumène

COMPATIBILITÉ DES SOLVANTS

<i>LIQUIDE SCINTILLANT</i>	<i>SOLVANT</i>	<i>COURBE RECOMMANDÉE</i>
Ready Safe	PXE	
Scinti-Safe plus	PXE	
Ecolume	LAB & PXE	
Ecolite	LAB & PXE	
Ecoscint H	LAB	Toluène
EmulsifierSafe	LAB	Toluène
Opti-Fluor	LAB	Toluène
Mono-Flow 5	LAB	Toluène
Ecoscint XR	LAB	Toluène
ScintiServe	LAB	Toluène
Ecoscint A	LAB	Toluène
Lipoluma plus	Pseudocumène	Toluène
Instagel+	Pseudocumène	Toluène
PermafluorE+	Pseudocumène	Toluène
Atomlight	Pseudocumène	Toluène
InstaFluor+	Pseudocumène	Toluène
Maxifluor	Pseudocumène	Toluène
Aqualyte	Pseudocumène	Toluène
PicoFluor	Pseudocumène	Toluène
HionicFluor	Pseudocumène	Toluène
Universol	Toluène	Toluène
Liquiscint	Toluène	Toluène
Aquasol 2	Xylène	Toluène
OptiPhase safe	DiPN	DiPN
Quicksafe flow 2	DiPN	DiPN
Aquasafe 300	DiPN	DiPN
UltimaGoldXR	DiPN	DiPN
UltimaGold	DiPN	DiPN
UltimaGoldAB	DiPN	DiPN
UltimaGoldMV	DiPN	DiPN
UltimaGoldLLT	DiPN	DiPN
UltimaGoldF	DiPN	DiPN

ORIGINE ET DÉCROISSANCE DE L'IMPULSION



QUELQUES PROPRIÉTÉS

Résistance au quenching de l'eau :

DiPN > Pseudocumène > LAB > PXE

Perméabilité du PEHD, significatif au-delà de 3 jours :

DiPN > Pseudocumène > Toluène

Viscosité : elle dépend beaucoup du surfactant

EFFETS TOXIQUES À LONG TERME

DiPN, PXE, LAB, Pseudocumène

- Pas d'effets **carcinogènes**
- Pas d'effets **mutagènes**
- Pas d'effets **tératogènes**

Cas du DiPN :

pas de bio-accumulation

$\frac{1}{4}$ du DiPN est excrété en 1
journée

LES DL50 (DOSE ADMINISTRÉE PAR VOIE ORALE À DES RATS)

Pseudocumène $\approx 4\ 300$ à $6\ 100$ mg/kg

LAB (dodecylbenzene) $> 5\ 000$ mg/kg

(la toxicité diminue avec la longueur de la chaîne)

DiPN $\approx 3\ 400$ mg/kg

Action au
niveau du
foie

PXE $\approx 1\ 800$ mg/kg

Pour les surfactants : DL50 ≈ 3000 mg/kg

Estimation de la demi-vie T1/2 (jours)

PXE	3,15
LAB	5,5
DiPN	7

DiPN : 80% de biodégradation au bout de 28 jours

Les SOLVANTS

DIPN (di-isopropyl naphthalène) – mélange	38640-62-9
– Isomère 2,6 –	24157-81-1
– Isomère 2,7 –	40458-98-8
– Isomère 1,4 –	24157-79-7
PXE (phenyl xylxyl méthane) ou PXE derive (1-phenyl-1 xylxyl éthane)	6196-95-8
LAB (Linear Alkyl Benzene)	67774-74-7
Pseudocumène (tri methyl 1, 2, 4- benzène)	95-63-6
Xylène	1330-20-7
Distillats des aromatiques du pétrole (Solvant Naphta, aromatiques légers, toluène)	64742-xx-x

POURQUOI UN SOLUTÉ ?

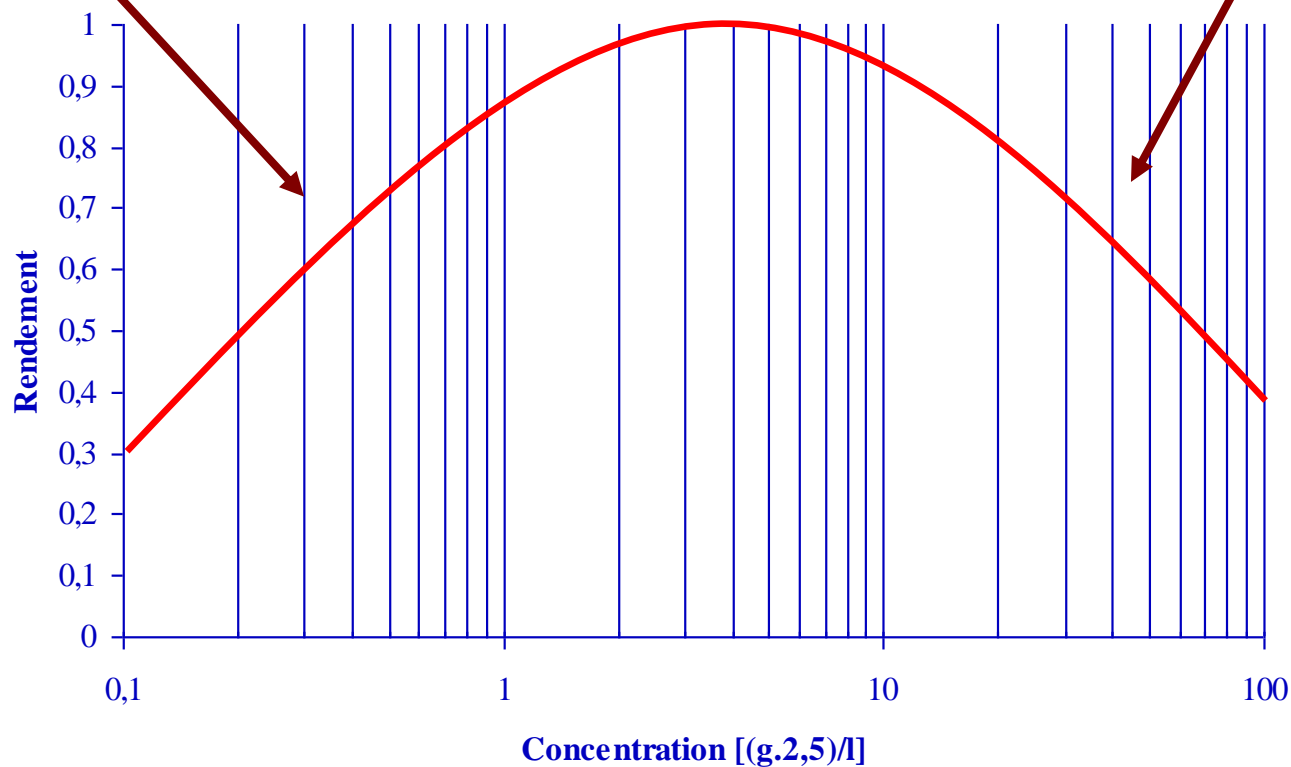
Solvants non aromatiques :

1. **Mauvais rendement** de fluorescence (désexcitation par d'autres voies)
2. **Photomultiplicateurs aveugles** à la lumière émise (≈ 300 nm)
3. **Forte auto-absorption** (chevauchement des spectres émissions et absorption)

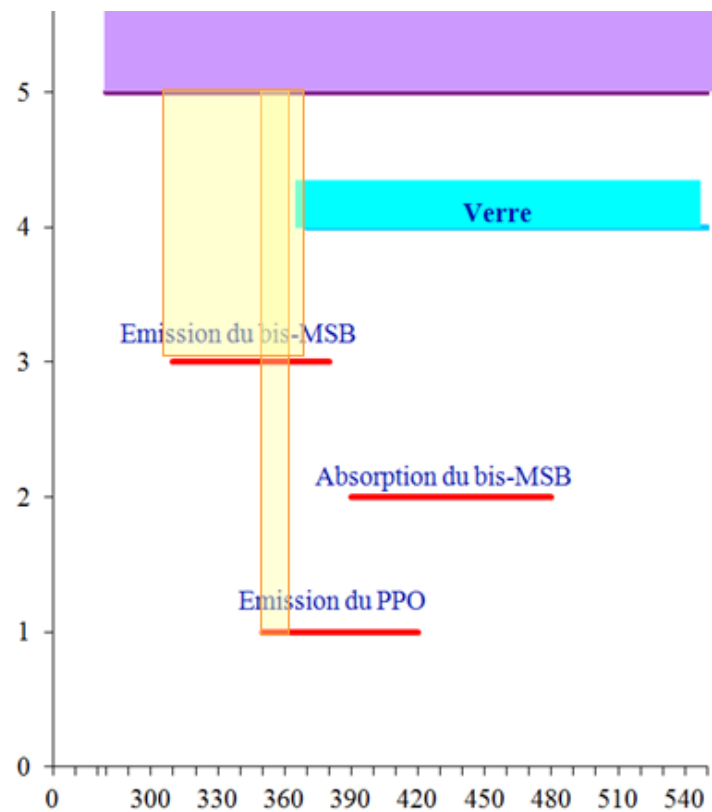
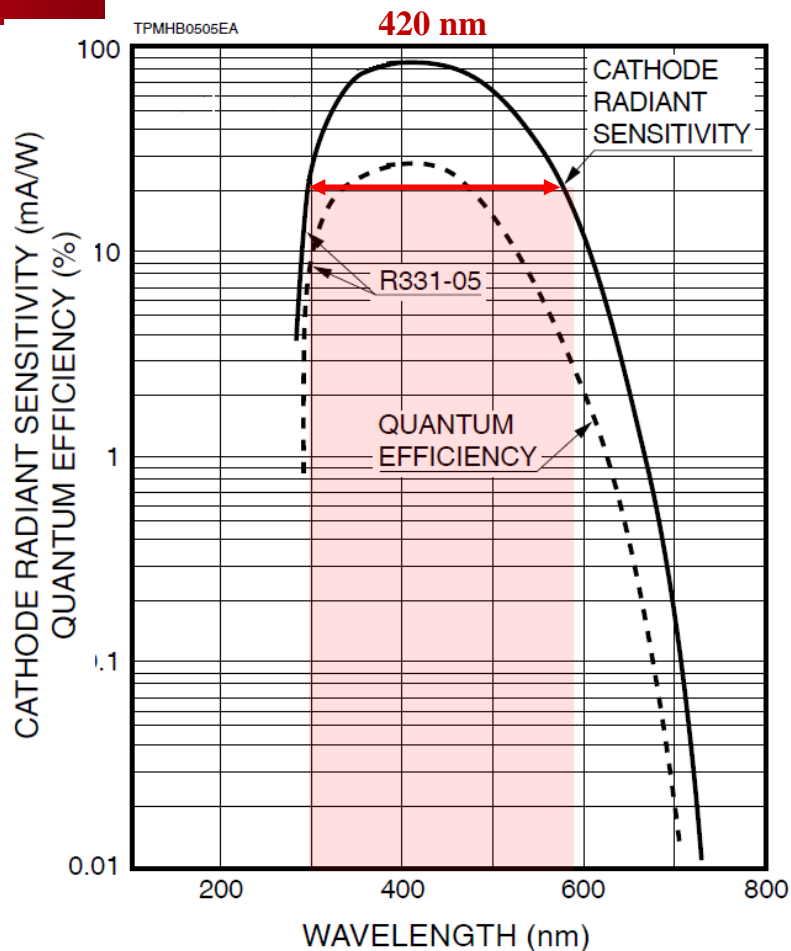
CONCENTRATION DU SOLUTÉ

Trop concentré : formation d'excimère (auto-quenching)

Trop dilué

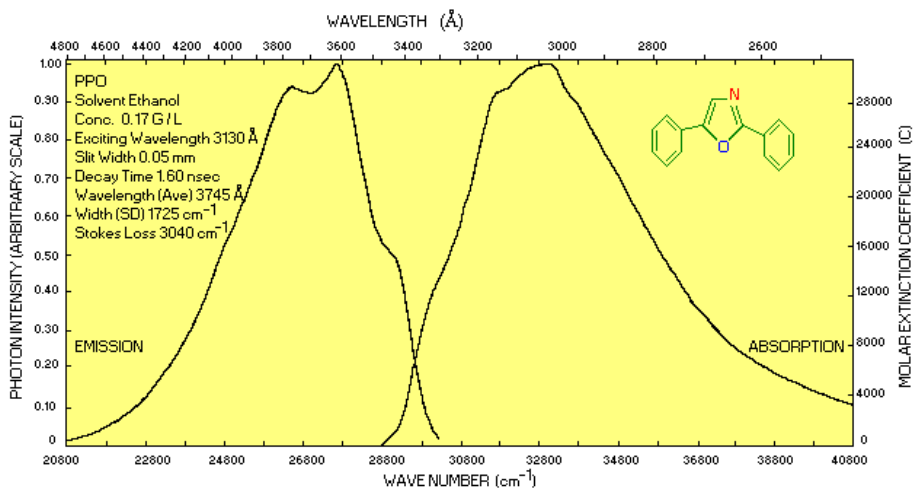
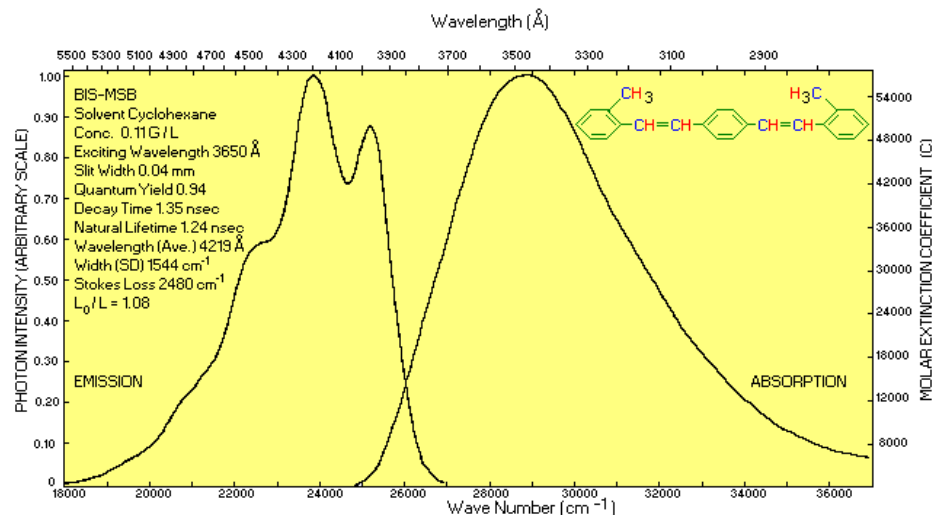


LES MOLÉCULES FLUORESCENTES UTILISÉES EN SCINTILLATION LIQUIDE



ACTUELLEMENT ON UTILISE LE TANDEM :

Bis-MSB
0,5 g/l (Toluène)



PPO 4 g/l (Toluène)

DL50 (rat/oral) = 750 mg/kg

EXEMPLE TYPE D'UN LIQUIDE SCINTILLANT

1. Soluté I : Bis-MSB
2. Soluté II : PPO
3. Solvant : DIPN, Pseudocumène, PXE, LAB

Une dilution du liquide scintillant peut se faire avec les alcanes qui sont transparents aux UV

Les SOLUTES I & II

PPO (2,5-Diphenyl oxazole)	92-71-7
POPOP (1,4-bis-2-(5-phényl oxazolyl benzène)	1806-34-4
bis-MSB (1,4-Bis (2-methyl styryl) benzène) ou p-bis(o-methyl styryl)benzene	13280-61-0
butyl PBD (2-(4-biphenylyl)-5-(tert, -butyl phenyl)-1,3,4-oxadiazole	15082-28-7

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

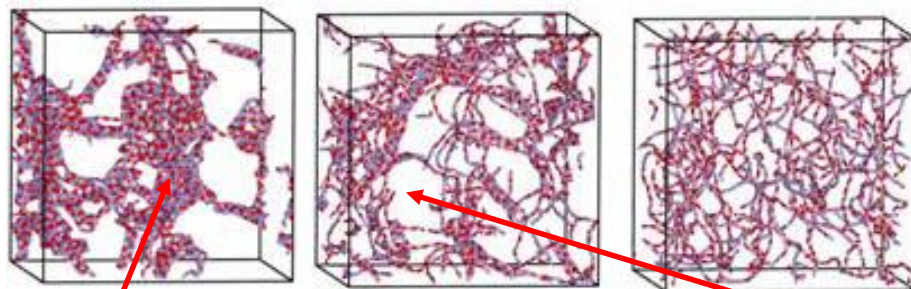


PARTIE II : SOLUBILISER UN ÉCHANTILLON AQUEUX

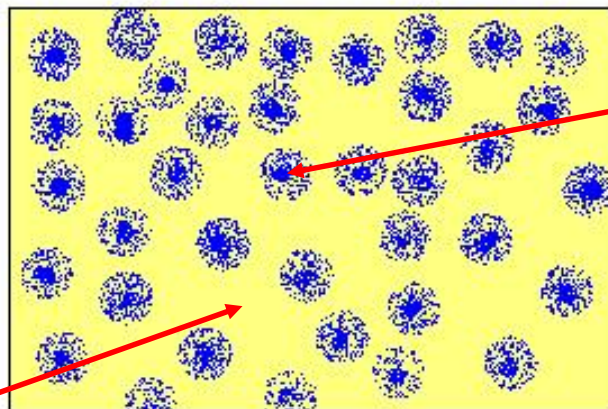
- EMULSIONS**
- GEL**
- EFFETS DE SEL**

1. Les surfactants et co-surfactants
2. Effet de sel

MÉLANGE DES PHASES AQUEUSES (ÉCHANTILLON) ET ORGANIQUES (LIQUIDE SCINTILLANT)



GEL



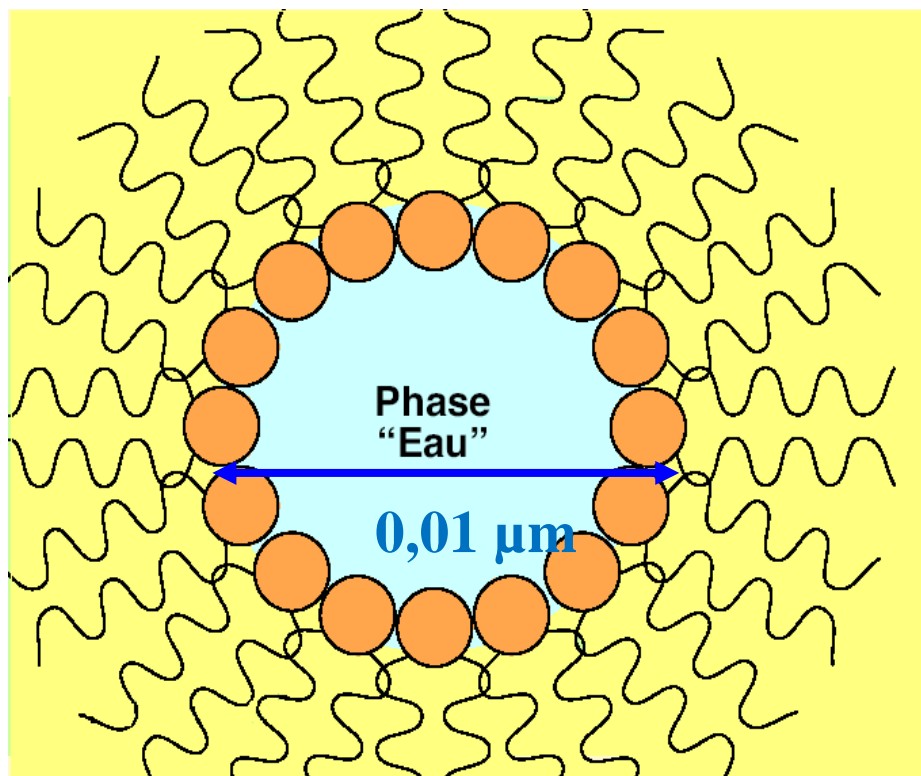
EMULSION

Phase Aqueuse

Liquide Scintillant

FORMATION D'UNE MICRO-ÉMULSION INVERSE

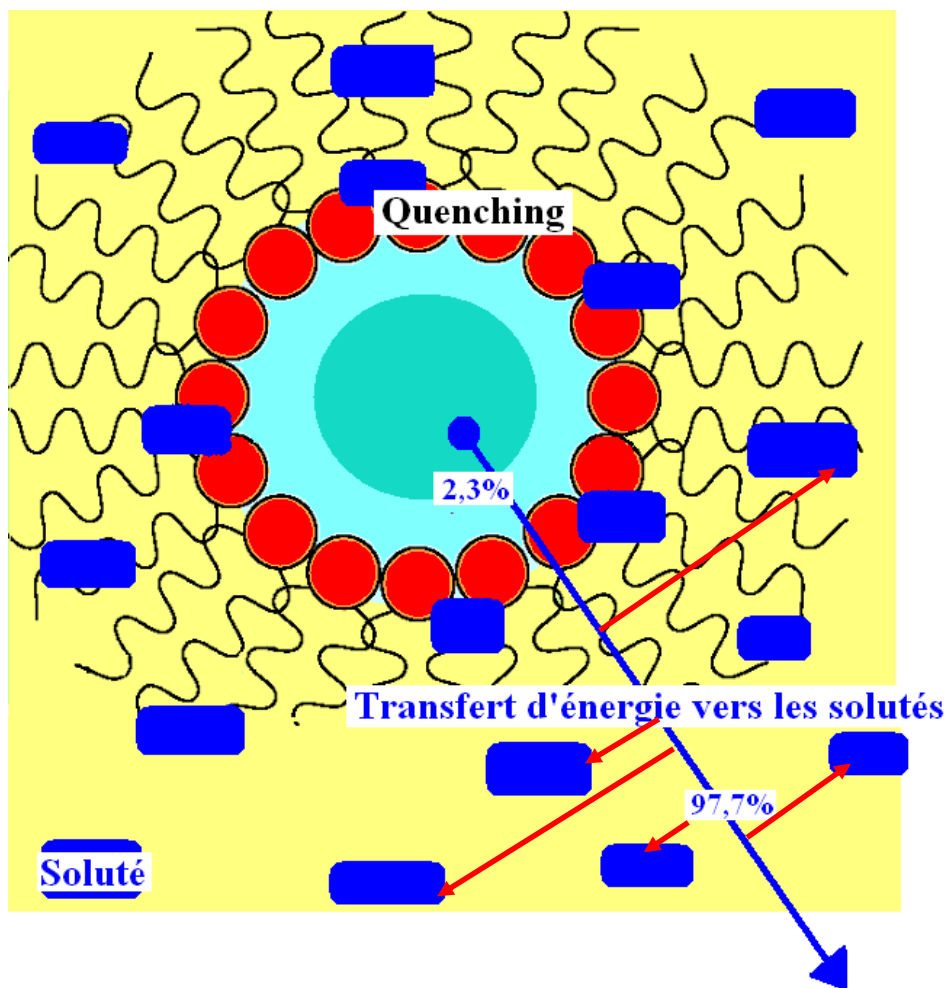
1. Solvant organique
2. Surfactant
3. Eau



Rappel $R(3H) \sim 5 \mu\text{m}$

Le trajet dans l'eau correspond à moins de 1/1000 du trajet total !

PARCOURS DU TRITIUM DANS UNE ÉMULSION



Molécules de soluté S1 éloignées d'environ 800 μm les unes des autres

DIFFÉRENTS SURFACTANTS POSSIBLES

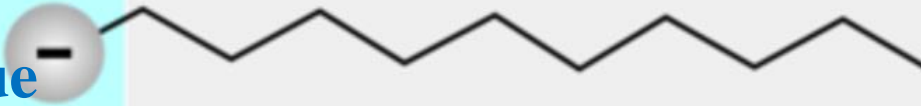
Polaire (mais non-ionique)

Moins sensible à la concentration en **sels** que les surfactants ioniques

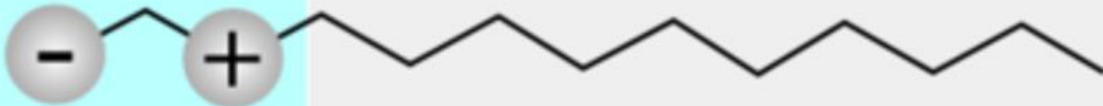
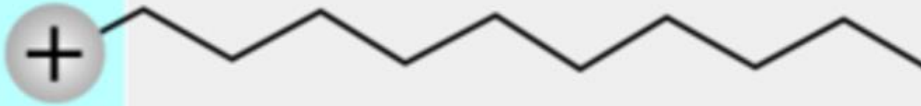


← **~ 25%**

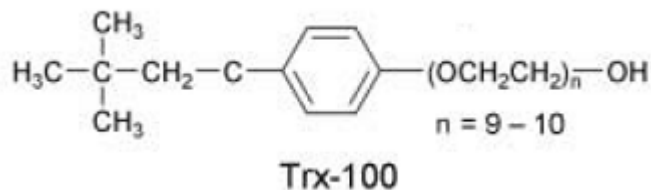
Anionique



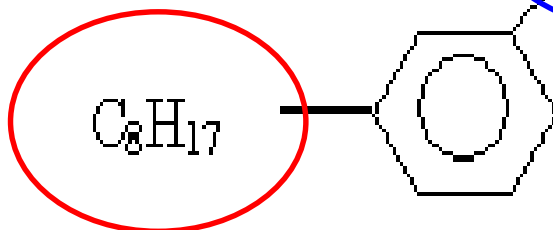
← **< 5%**



SURFACTANT NON-IONIQUE : LE NONIDET P40 (DÉRIVÉ DU TRITON X100)



Partie hydrophobe



Partie hydrophile

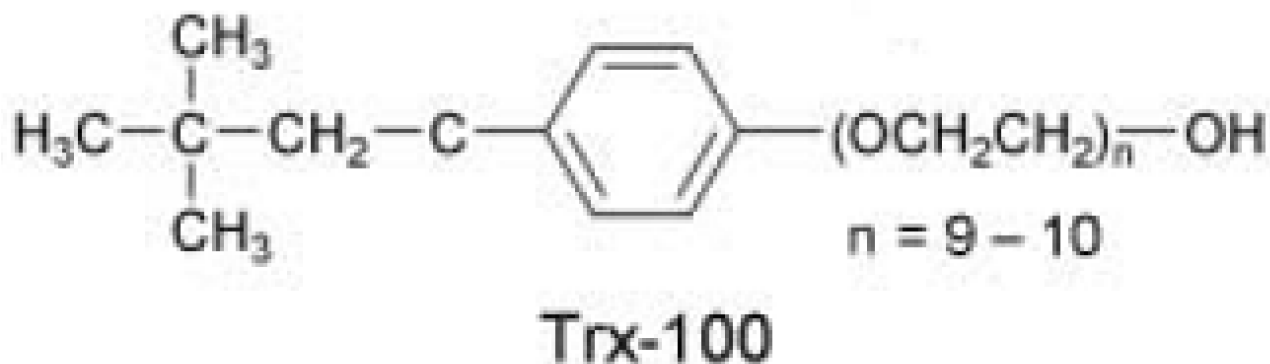
Nonidet P40

CAS n° 9016-45-9

Problème de biodégradabilité

Toxicité orale : **DL50 (rat/oral) = 2 000 mg/kg**

SUBSTITUTION DU TRITON X-100[®] PAR LE TRITON XL-80N[®] AU USA

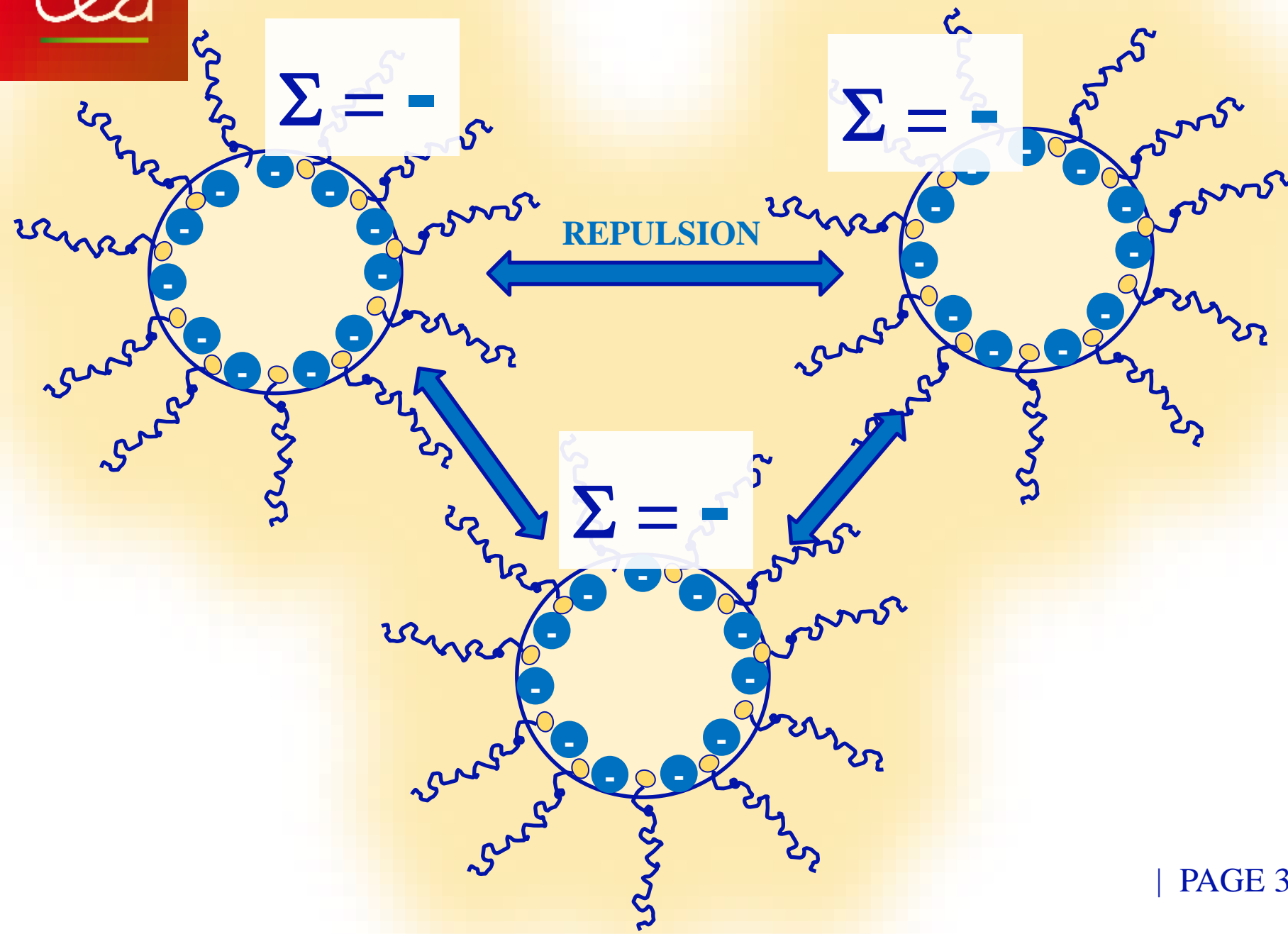


Suppression du noyau aromatique



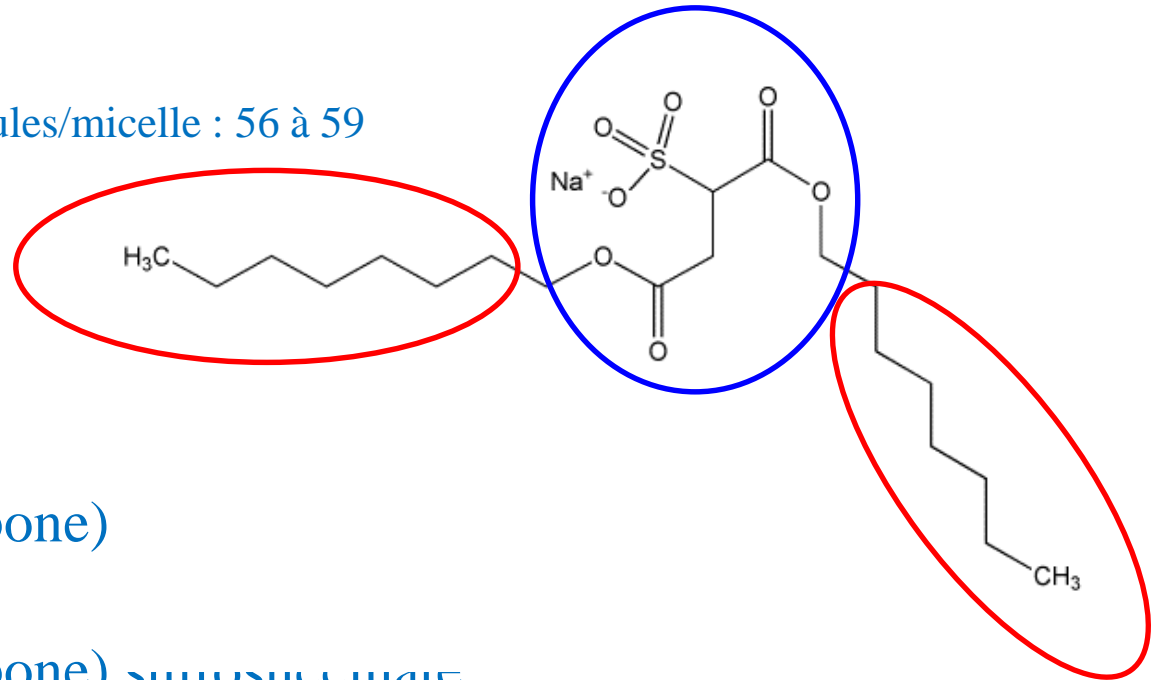
Plus écologique mais à priori chute de l'efficacité tritium !

STABILISATION : UN SURFACTANT ANIONIQUE



LE SURFACTANT ANIONIQUE : SULFONATES

Nb molécules/micelle : 56 à 59



Diocetyl (8 atomes de carbone)

CAS n° 577-11-7

Diamyl (5 atomes de carbone) sulfosuccinate

CAS n° 922-80-5

Surfactant anionique

Bon agent mouillant et

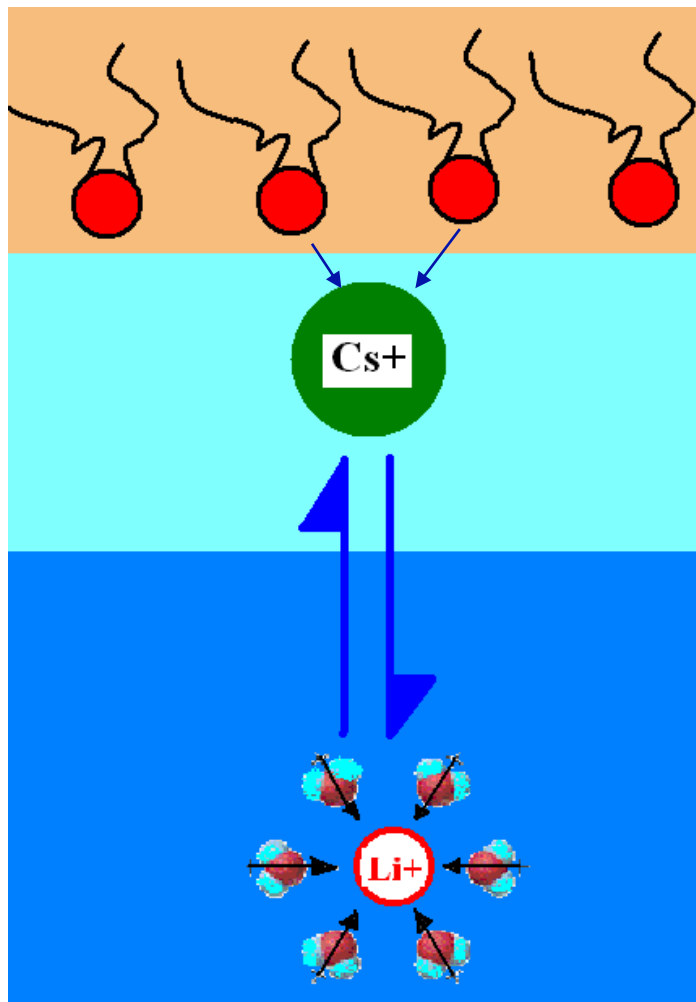
émulsifiant

Le meilleur surfactant ionique

Le plus utilisé

EFFET DE SEL ET CATIONS MAJEURS

MICELLES



Têtes polaires

Eau « liée »

Échange d'ions

Ions solvatés

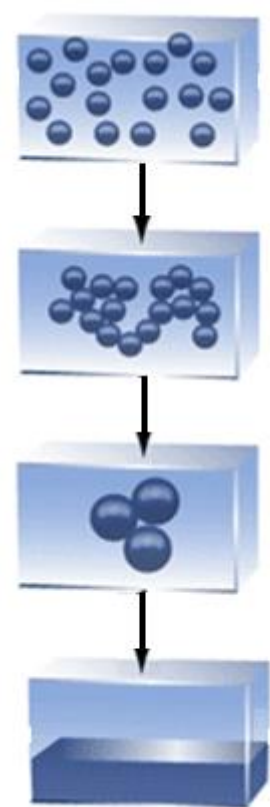
$$\Sigma = 0$$

$$\Sigma = 0$$

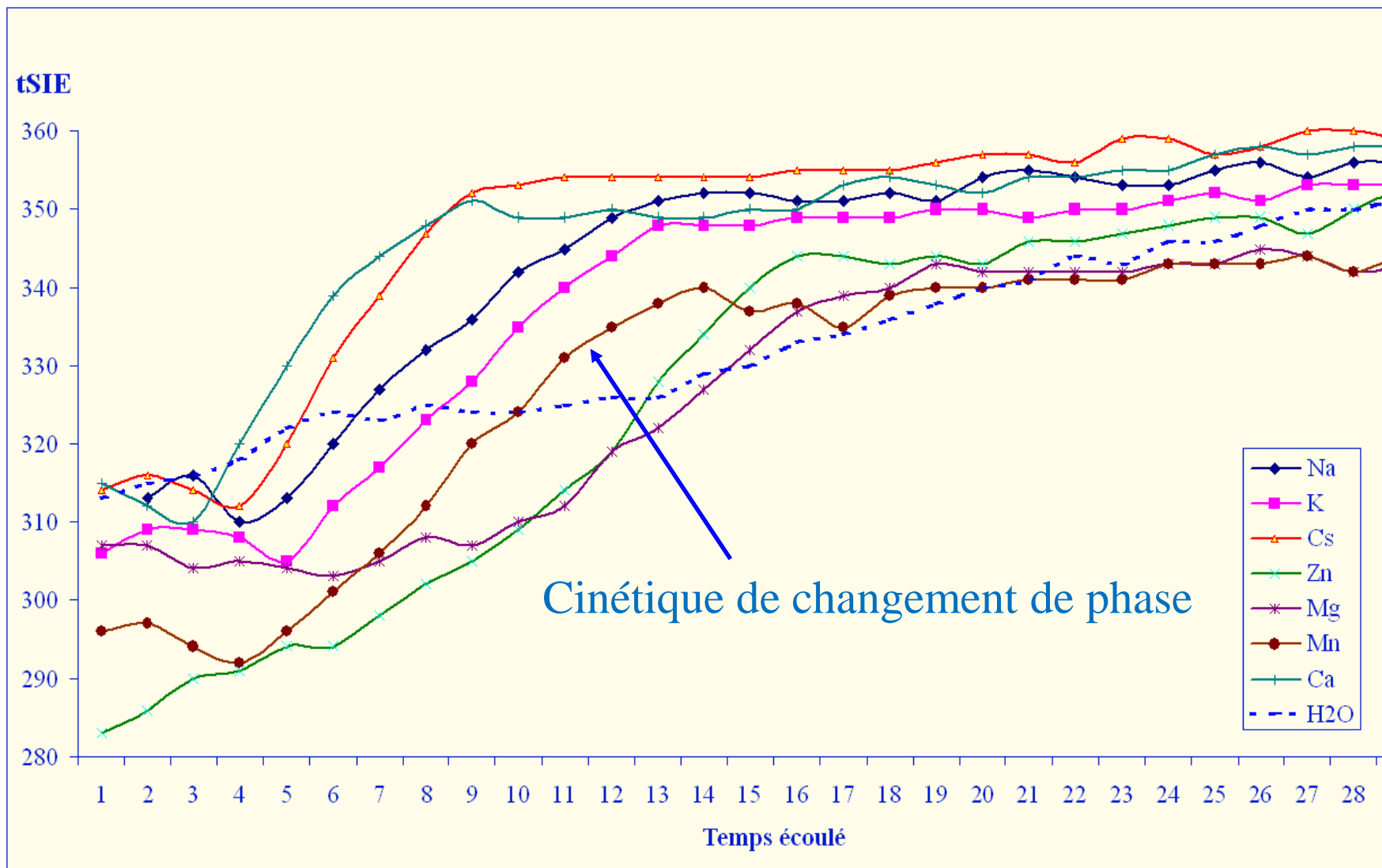
COALESCENCE

$$\Sigma = 0$$

Effet de sel

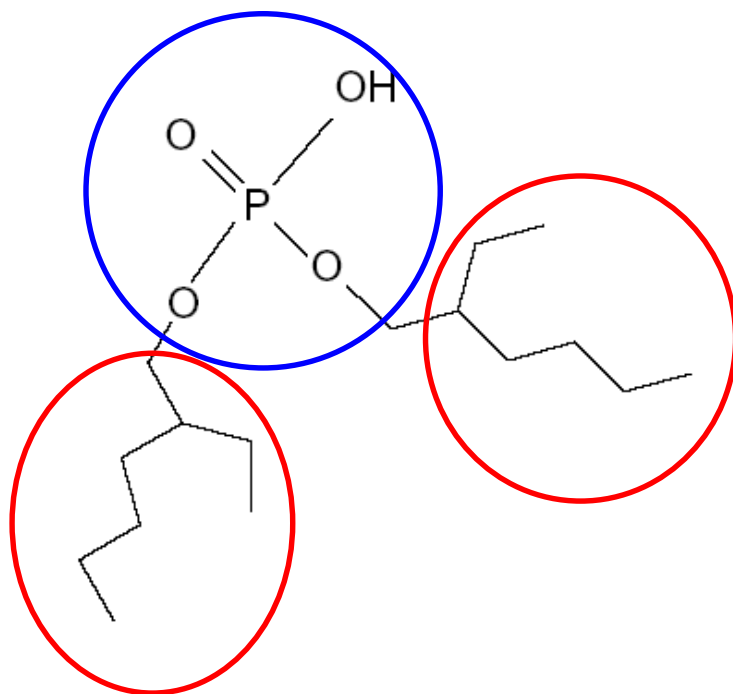


EFFET DE SEL ET IONIQUE



STABILISATION : SURFACTANT « TRÈS » ANIONIQUES

Souvent des phosphates (monoacide)



bis (2-ethyl hexyl) phosphate

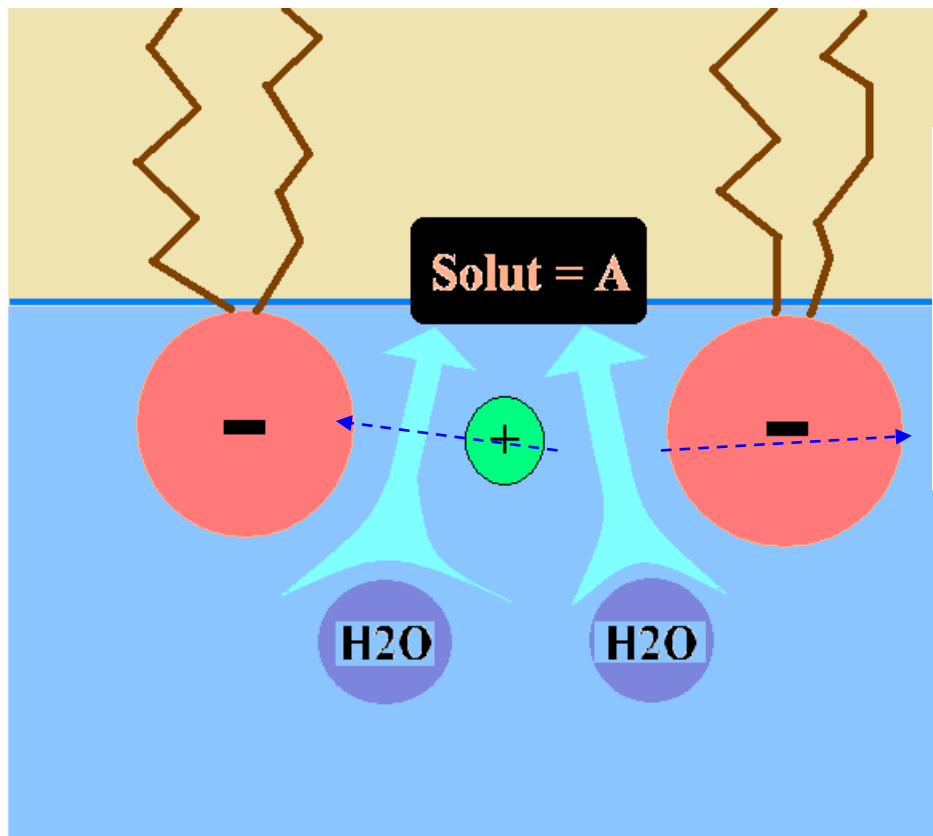
CAS n° 298-07-7

Toxicité du poly-alkoxy-alkyl phenyl
phosphate ester (polyethylene glycol
phenyl ether phosphate)

DL50 (rat/oral) = 4 450 mg/kg

SURFACTANTS nonioniques	
<u>Les APEO (~Nonyl Phenol Ethoxylés)</u>	
<i>APEO (alkyl-phénol-éthoxylate) & NPE (Nonyl Phenol Etholate) Stabilisateur d'émulsion (expl la température)</i>	
– NPE	5154-52-3
– NPE Dérivé (α - (nonylphenyl) - ω - hydroxy-) Alkyl phenyl-polyethylene glycol : (non ionique pour formation de gel) Nonylphenoéthoxylate – éthoxylated alkylphenol	9016-45-9
– Triton X 100 : 98% : Octyl phenoxy polyethoxy ethanol + 2% : polyethylene glycol + ethylene oxide (& dioxane))	9002-93-19
<u>Les AEO (dérivés des acides gras):</u>	
– Ethoxylated Alcohol (<i>émulsifiant, dispersif non ionique</i>)	68439-50-9
– ethylene oxide ether of lauryl alcohol	9002-92-0
SURFACTANTS ioniques	
<u>A base de groupements sulfonates (sulfosuccinates d'acides gras) :</u>	
– Docusate sodium	577-11-7
– Aerosol OT-100 (dioctyl sulphosuccinate) (<i>pour de fortes charges salines</i>)	922-80-5
– Sodium dihexylsulfosuccinate (<i>agent mouillant pour microémulsions</i>)	3006-15-3
<u>A base de groupements phosphates : mono ou di phosphates esters</u>	
– Polyalkoxy-alkyl phenyl phosphate ester (polyethylene glycol phenyl ether phosphate)	39464-70-5
– Poly(oxy-1,2-ethanediyl), .alpha.-(nonyl phenyl)-.omega.-hydroxy-, phosphate (ou polyethylene glycol ramifié-phosphate ether de nonylphényl)	68412-53-3
– Di(2-ethylhexyl)phosphate; Diisooctyl Acid Phosphate C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	298-07-7
– Triethyl phosphate	78-40-0

MODIFICATION DU QUENCHING



Ecrantage du champ électrostatique

Diminution du transfert électronique

Diminution du quenching

EAUX DÉSIONISÉE ET DES ABATILLES



Ecrantage
ionique
quenching
plus faible

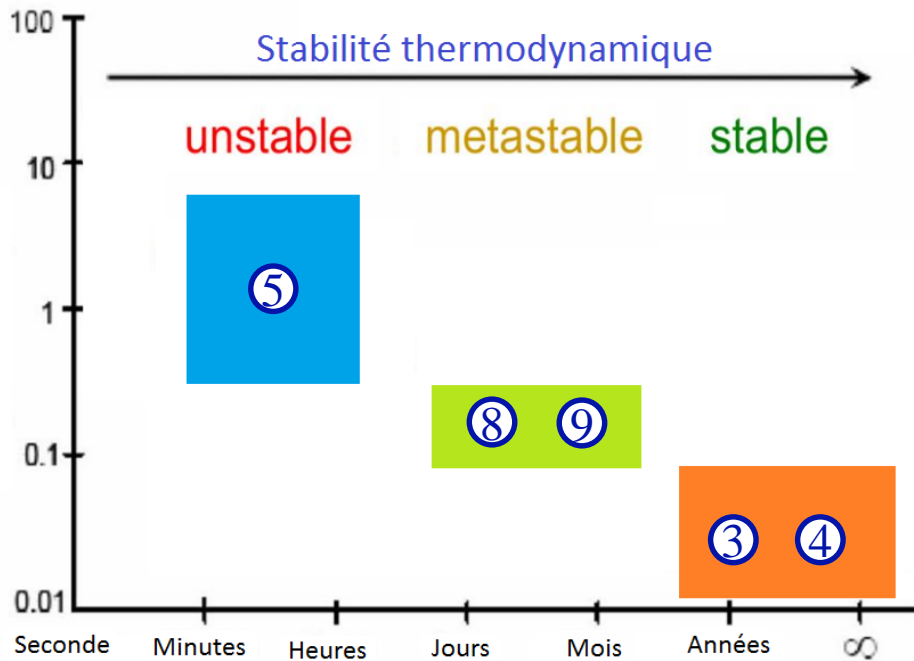


Pas d'écrantage ionique
quenching plus important

La formulation

TITRE DE LA DIAPOSITIVE

Diamètre des constituants (μm)

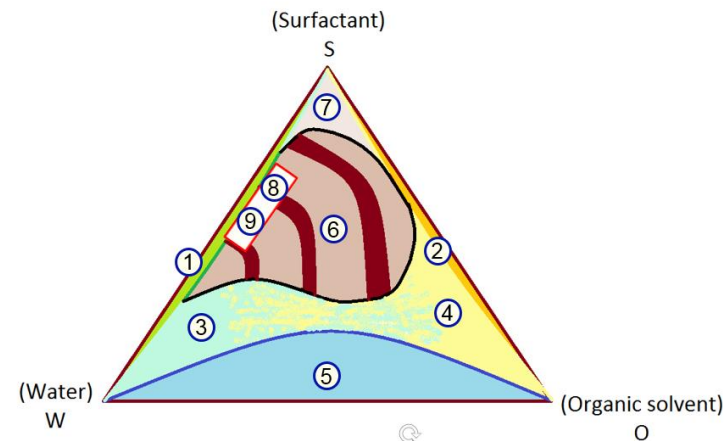
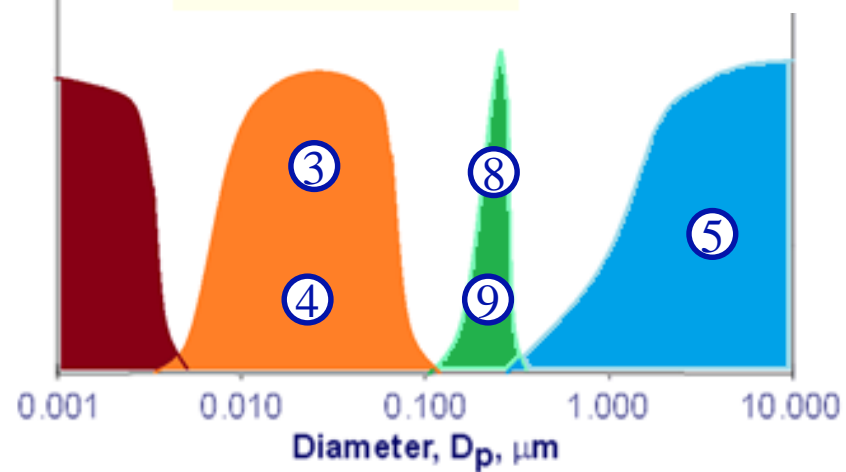


Microémulsions
Transparentes

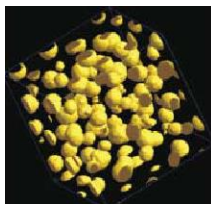
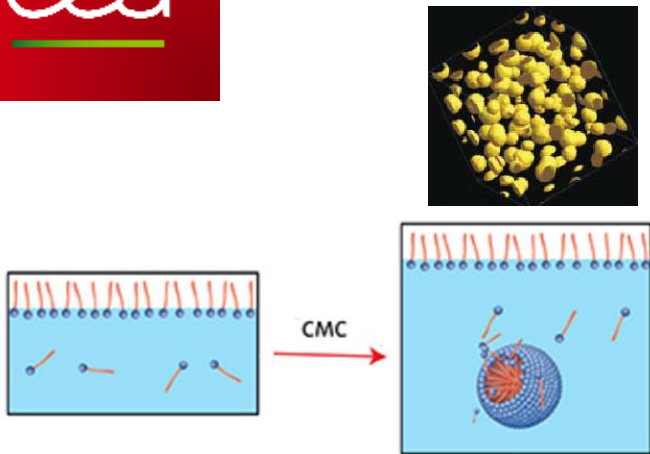
Nanoémulsions
Blanc bleuté

Microémulsions
Translucides

Macroémulsions
Blanc laiteux

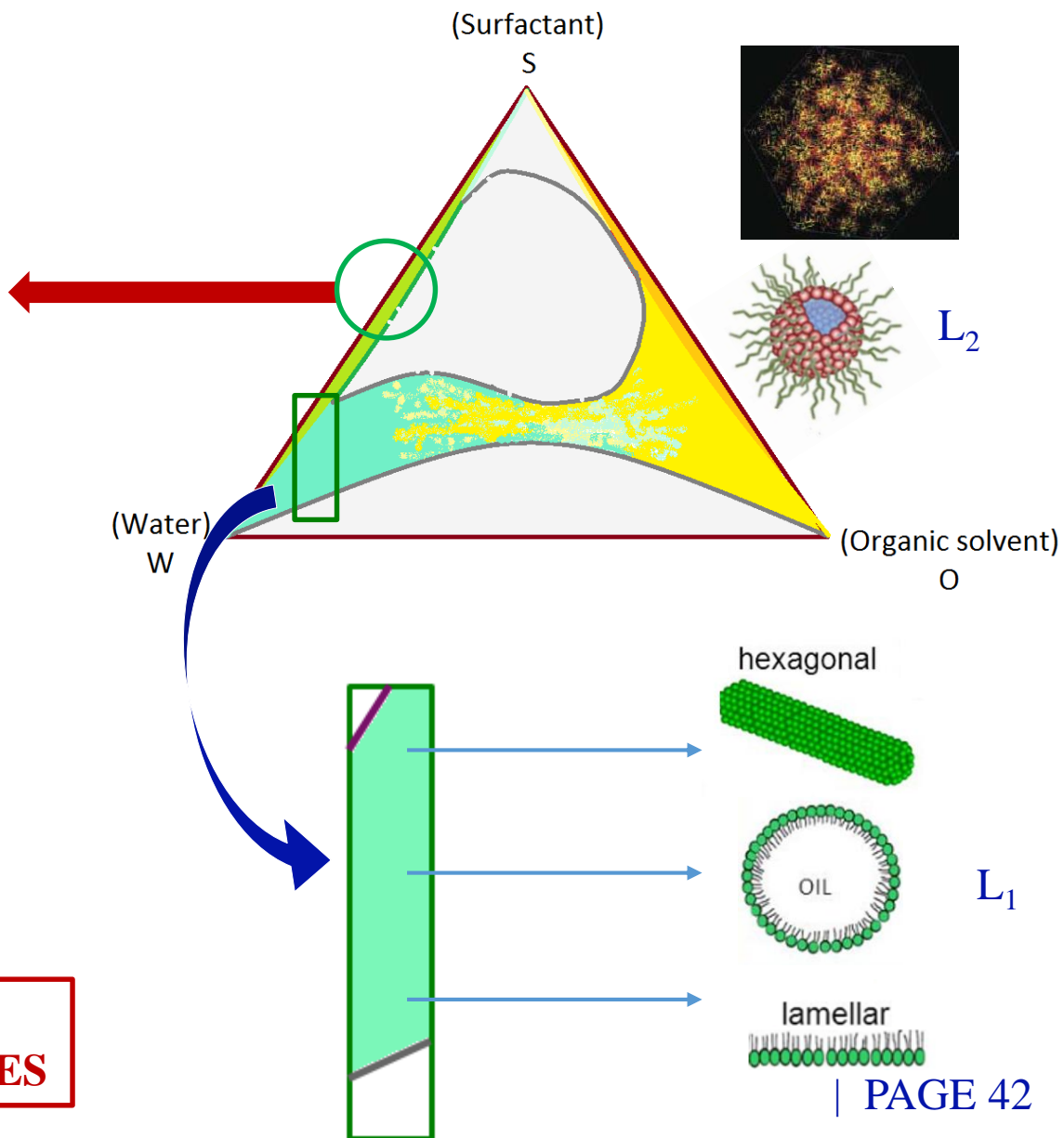
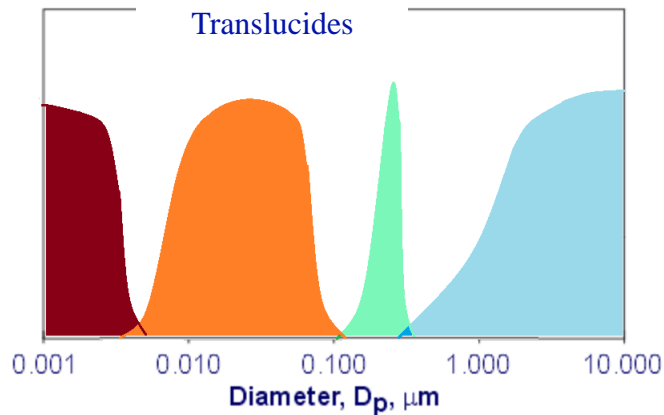


ZONE MICELLAIRE : RÉGIONS 1, 2, 3 ET 4



Microémulsions
Transparentes

Microémulsions
Translucides

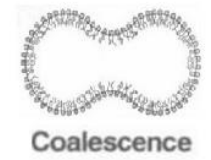
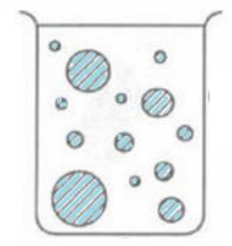
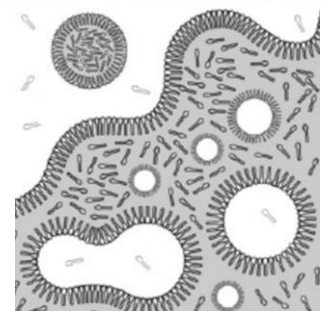
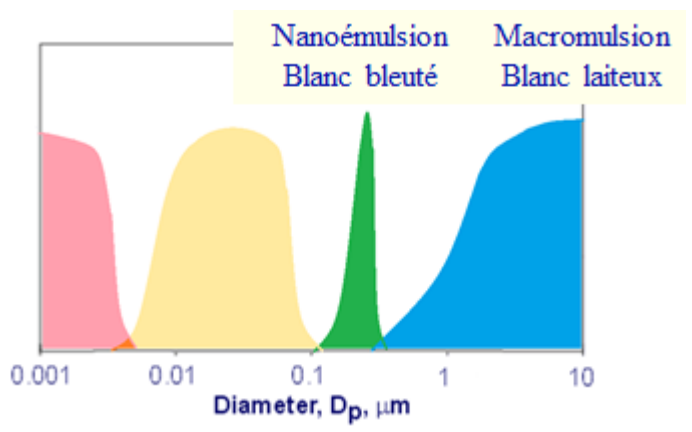
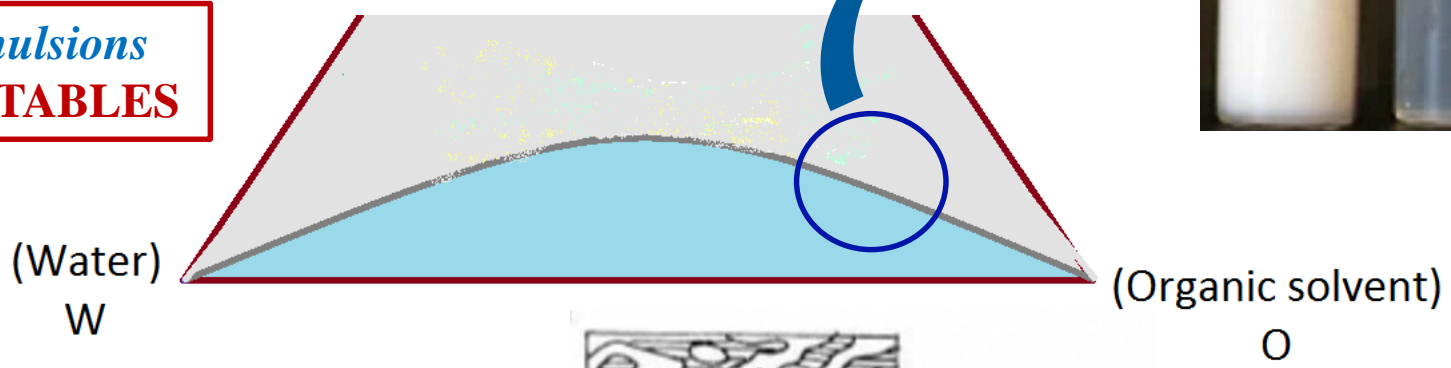


Microémulsions
Thermodynamiquement STABLES

ZONE DES MACROÉMULSIONS : RÉGION 5

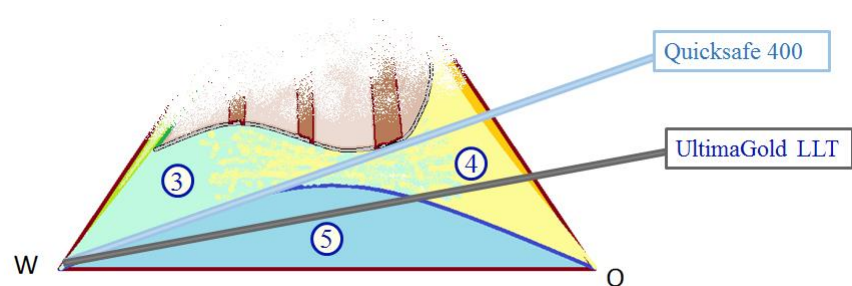
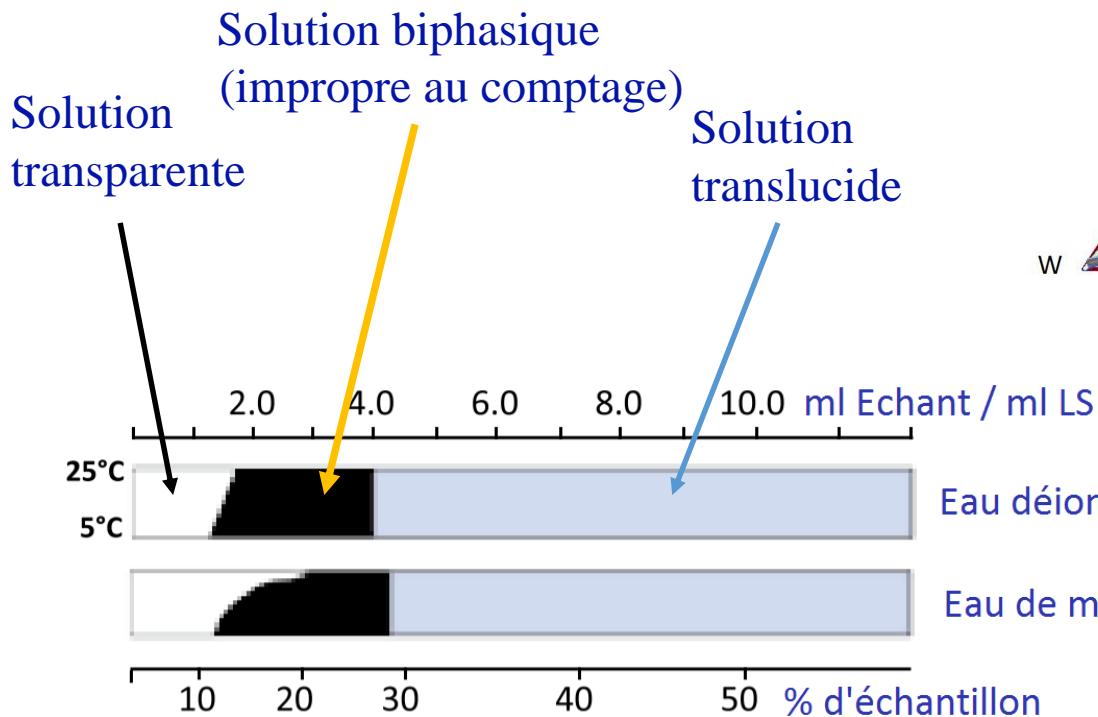
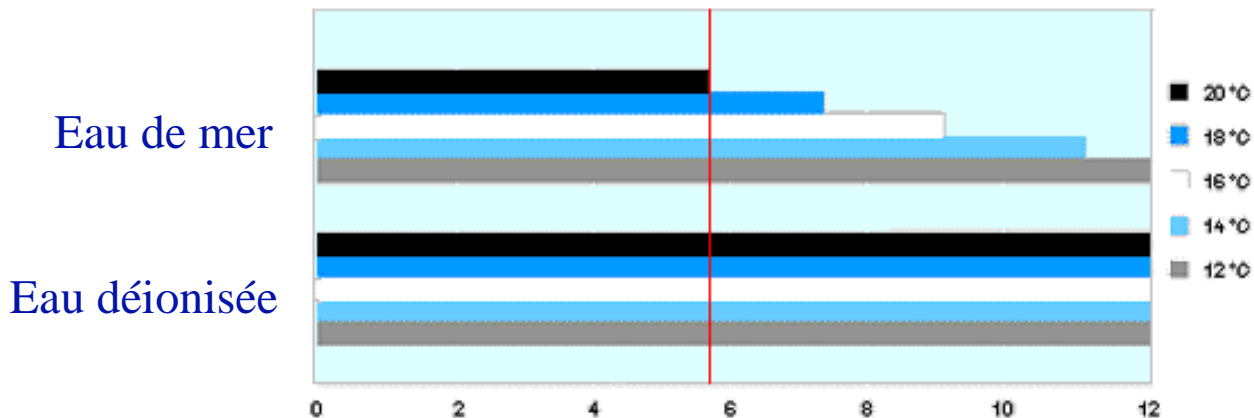
Huile et le vinaigre ... mais sans la moutarde !

**Macroémulsions
TRES INSTABLES**

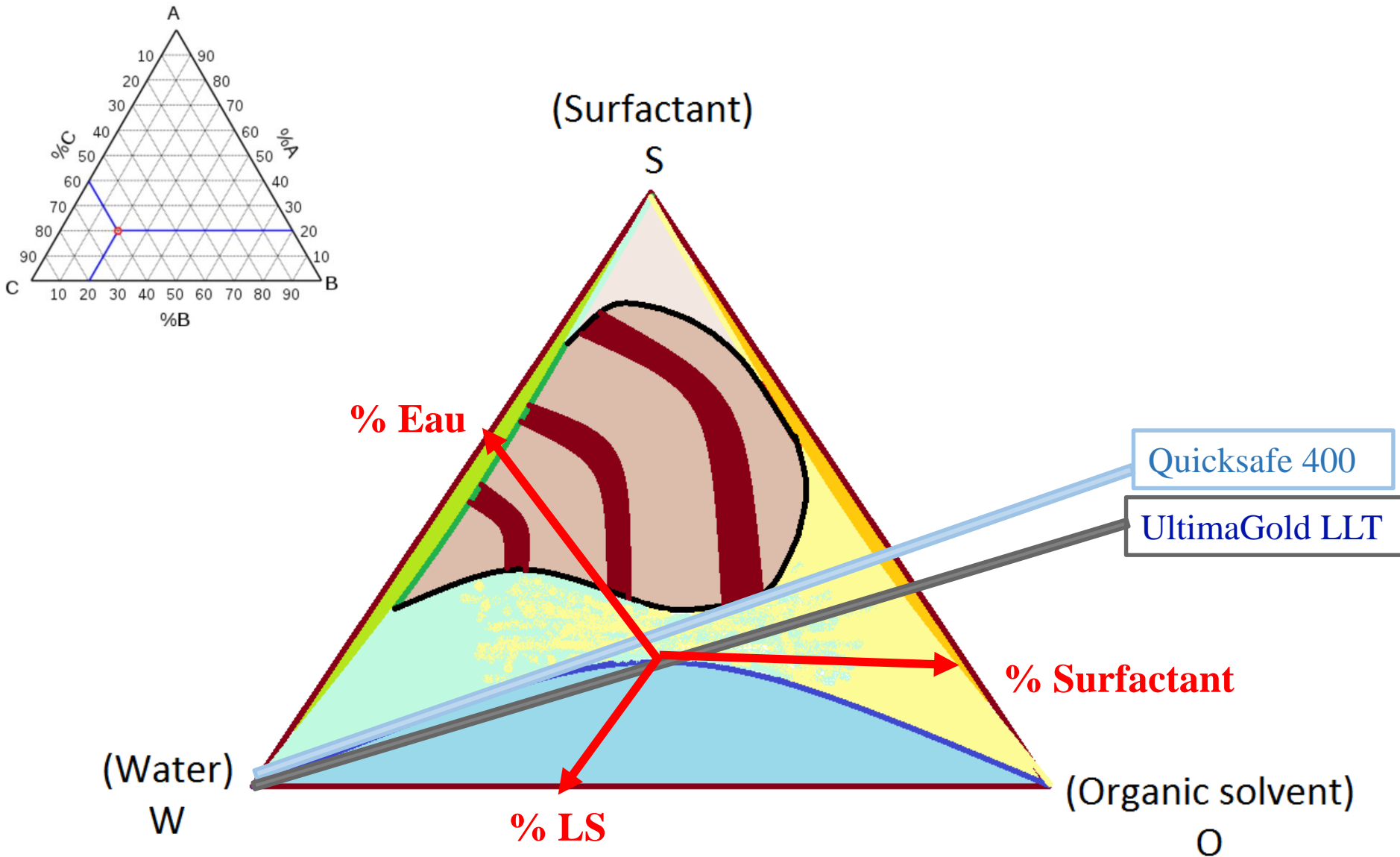


Coalescence

EXEMPLE DE DIAGRAMME DE PHASE PARTIEL



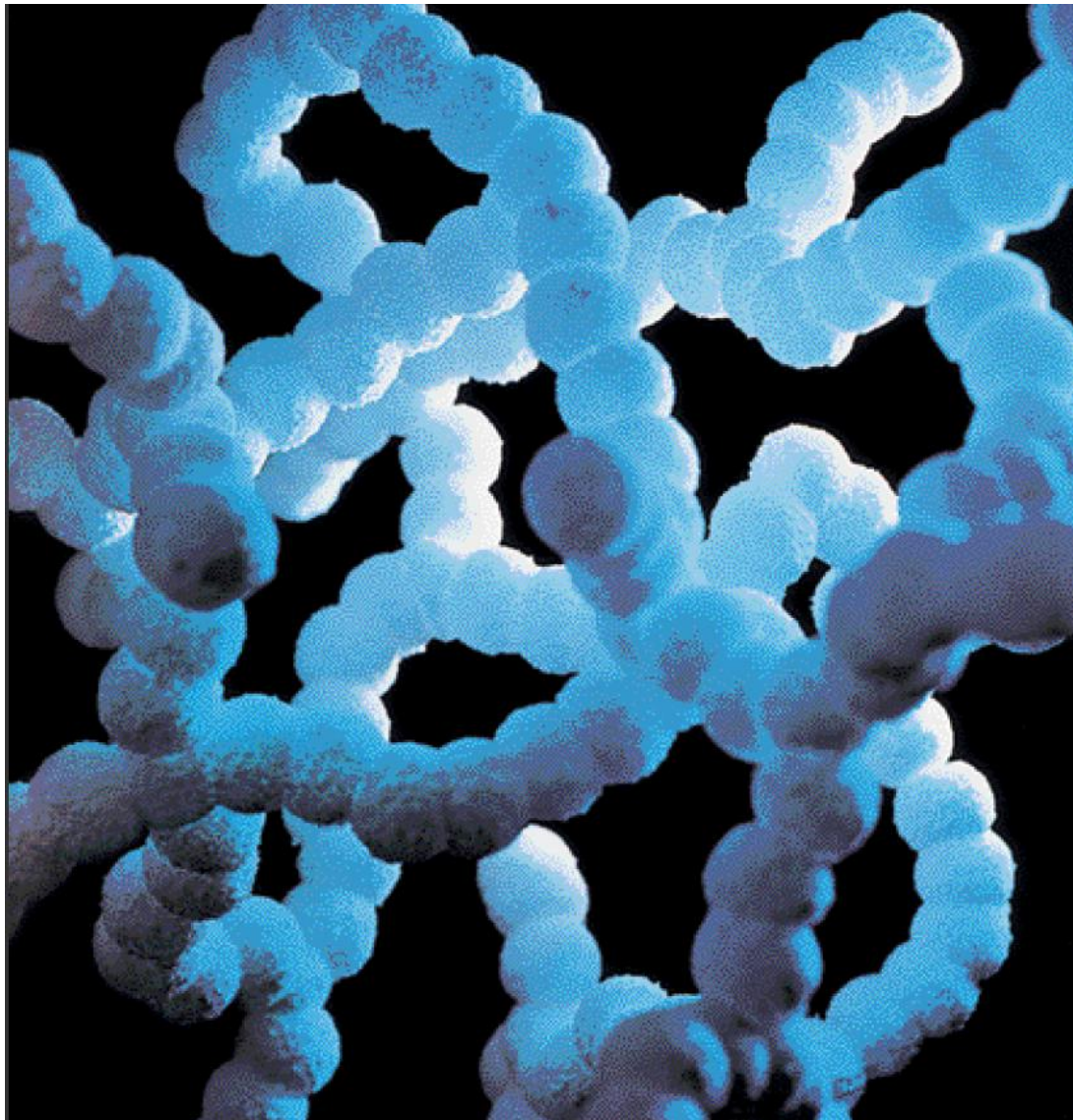
DÉTERMINATION DE LA TENEUR MAXIMALE EN EAU



EXEMPLE TYPE D'UN « COCKTAIL » SCINTILLANT

1. Soluté I : Bis-MSB
2. Soluté II : PPO
3. Solvant : ~ 65 %

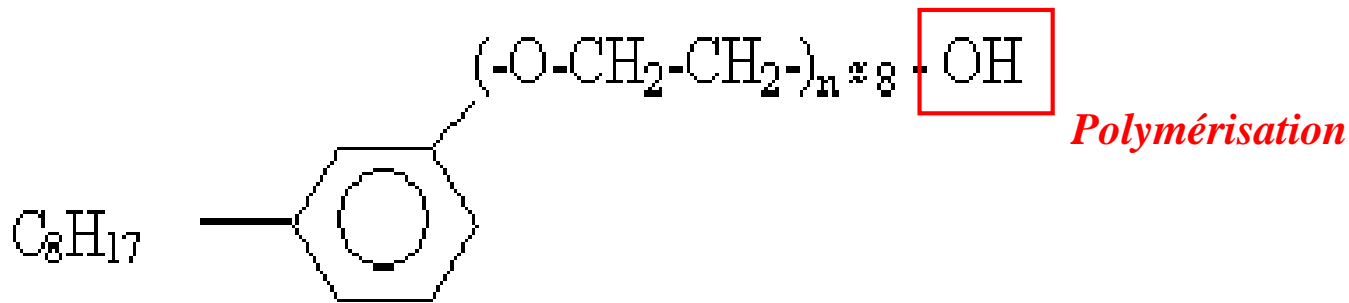
4. **Surfactant neutre :** ~ 25 %
5. **Co-surfactant :** ~ 10 %
6. **Surfactant anionique** < 10%



Destruction du gel (le rendre plus fluide) : ajout d'un surfactant anionique

APPLICATION

Les surfactants non ioniques des liquides scintillants accepteurs d'eau ont une fonction alcool polymérisable.



Application :

⇒ Ajout de 0,5 ml de **Nonidet P40[®]** / ml d'**Ultimagold-LLT[®]**
 (ajouter éventuellement les solutés au surfactant)

Il est aussi possible de faire un gel de nature minérale par ajout de
Cab-O-Sil (*traditionnel en scintillation liquide*)

Finalement

ORGANIGRAMME TRES SIMPLIFIÉ

