

Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe Teil 2: Anwendungsbeispiele

CHAGR-ISO-02

Bearbeiter:

G. Kanisch

M.-O. Aust

F. Bruchertseifer

A. Dalheimer

A. Heckel

S. Hofmann

C. Kowalik

F. Ober

K. Rupprecht

U.-K. Schkade

H. Wershofen

Redaktionsausschuss der Messanleitungen

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	DIREKT AUSWERTBARE MODELLE.....	1
1.1.1	<i>Eine Ergebnisgröße.....</i>	1
1.1.2	<i>Mehrere Ergebnisgrößen.....</i>	3
1.2	AUSWERTUNG MIT LINEARER ENTFALTUNG	3
2	ANWENDUNGSBEISPIELE DIREKT AUSWERTBARER MODELLE	4
3	ANWENDUNGSBEISPIELE FÜR LINEARE ENTFALTUNG	5
3.1	ANWENDUNGSBEISPIEL FÜR EIN EINFACHES MODELL DER AUSWERTUNG.....	6
3.2	SIMULTANE BESTIMMUNG DER STRONTIUMISOTOPE SR-89 UND SR-90 MIT SR-85 ALS TRACER ÜBER LSC-MESSUNG IN DREI MESSKANÄLEN	10
3.3	STÖRUNG EINER Y-90-ABKLINGKURVE BEI DER MESSUNG MIT EINEM PROPORTIONALZÄHLROHR	14
3.4	BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON TRITIUM IN LUFT NACH PROBEENTNAHME MIT GASWASCHFLASCHEN	17
3.4.1	<i>Verteilung der Aktivitäten von HTO und HT auf die Bereiche der Sammeleinrichtung</i>	18
3.4.2	<i>Ermittlung der HTO-Aktivitäten in den einzelnen Gaswaschflaschen</i>	20
3.4.3	<i>Aufstellung des Gleichungssystems für die lineare Entfaltung</i>	20
3.4.4	<i>Bewertung für die Praxis</i>	22
3.5	VERWENDUNG EINER KALIBRIERKURVE	23
3.6	FITTEN VON LINIEN IN DER GAMMA- UND ALPHASPEKTROMETRIE	25
3.6.1	<i>Bedeutung der Linienformen für das Anpassungsverfahren</i>	25
3.6.2	<i>Einfluss der Wahl der Chi-Quadrat-Formel.....</i>	26
3.6.3	<i>Vergleich der Fitergebnisse nach Anwendung des Neyman-bzw. Pearson-Chi-Quadrat-Fits</i>	27
3.7	GEWICHTETER AKTIVITÄTSMITTELWERT AUS LINIENAKTIVITÄTEN MEHRERER GAMMALINIEN EINES GAMMASTRAHLERS	29
3.7.1	<i>Berechnung der Linienaktivitäten</i>	29
3.7.2	<i>Berechnung des gewichteten Mittelwerts der Aktivität aus den Linienaktivitäten.....</i>	30
	ANHANG A ARBEITEN MIT UNCERTRADIO – EINE KURZANLEITUNG	32
A.1	ALLGEMEINES.....	32
A.2	KURZANLEITUNG FÜR UR.....	32
A.2.1	<i>Tabellenblatt „Verfahren“ – Startseite von UR</i>	33
A.2.2	<i>Tabellenblatt „Gleichungen“ – Eingabe der Bestimmungsgleichung</i>	33
A.2.3	<i>Tabellenblatt „Werte, Unsicherheiten“ – Erfassung der Eingangsgrößen und deren Unsicherheiten.....</i>	36
A.2.4	<i>Tabellenblatt „Unsicherheitsbudget“ – Größe und Beurteilung einzelner Unsicherheitsbeiträge</i>	38
A.2.5	<i>Tabellenblatt „Resultate“ – Ergebnisgröße, Messunsicherheit und charakteristische Grenzen.....</i>	39
A.2.6	<i>Gleichungsnotation intrinsischer arithmetischer Funktionen.....</i>	41
A.2.7	<i>Angabe von Größeneinheiten und deren Berechnung</i>	41
	ANHANG B BEHANDLUNG EINES EINFACHEN MODELLS MIT UNCERTRADIO	45
B.1	ALLGEMEIN	45
B.2	DIREKT AUSWERTBARES MODELL.....	45
B.3	EINFACHES MODELL MIT LINEARER ENTFALTUNG	48
B.3.1	<i>Initiierung der Methode der linearen Entfaltung</i>	48
B.3.2	<i>Aufstellung der Linfit-Funktion über den Dialog „Vorgaben zur Ausführung der Anpassung“</i>	49
B.3.2.1	<i>Erläuterungen zum linearen Modell im Dialogfenster</i>	49
B.3.2.2	<i>Erläuterungen zum Bereich „Gleichungen der Form $X_i = i$-te Funktion $X_i(t)$“ im Dialogfenster</i>	50
B.3.2.3	<i>Erläuterungen zu den auswählbaren Elementen im Dialogfenster</i>	50

B.3.2.3.1	Kombinationsfelder	51
B.3.2.3.2	Optionsfelder	51
B.3.2.3.3	Auswahlkästchen	52
B.3.3	<i>Dialogfenster zur Eingabe der Werte einer Abklingkurve</i>	52
B.3.3.2	Abschluss der Berechnungen	53
B.3.4	<i>Vergleich der Auswerteverfahren</i>	54
ANHANG C BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON SR-89 UND SR-90 MIT SR-85 ALS TRACER ÜBER LSC-MESSUNG IN DREI MESSKANÄLEN		56
C.1	ALLGEMEINES.....	56
C.2	MODELL DER AUSWERTUNG	57
C.3	DATENEINGABE UND RECHNUNGEN	58
ANHANG D AUSWERTUNG EINER MIT BEITRÄGEN VON STÖRNUKLIDEN ÜBERLAGERTEN Y-90-ABKLINGKURVE.....		61
D.1	ALLGEMEINES.....	61
D.2	MODELL DER AUSWERTUNG	61
D.3	VORGEHENSWEISE FÜR EINE OPTIMIERUNG DER ANPASSUNG.....	64
ANHANG E BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON TRITIUM IN LUFT NACH PROBEENTNAHME MIT GASWASCHFLASCHEN		67
E.1	ALLGEMEINES.....	67
E.2	MODELL DER AUSWERTUNG	67
E.3	DATENEINGABE UND RECHNUNGEN	70
ANHANG F NUMERISCH-ITERATIVES BERECHNUNGSVERFAHREN IN EXCEL®		72
F.1	ALLGEMEINE ÜBERLEGUNGEN ZU EINEM MAKROGESTEUERTEN TABELLENBLATT IN EXCEL®	72
F.2	ERLÄUTERUNGEN ZUM LAYOUT DES TABELLENBLATTS UND DESSEN NUTZUNG.....	75
F.2.1	<i>Farbgebung</i>	75
F.2.2	<i>Generierung des Tabellenblatts</i>	76
F.2.3	<i>Ausfüllen des Tabellenblatts</i>	77
F.3	IM LAYOUTGENERATOR HINTERLEGTE VBA-ROUTINEN	82
F.3.1	<i>Schlüsselwörter</i>	82
F.3.2	<i>Unsicherheitsfortpflanzung</i>	82
F.3.3	<i>Nachweisgrenze</i>	82
F.3.4	<i>Erkennungsgrenze</i>	82
F.3.5	<i>Kovarianzen</i>	82
F.4	BEISPIEL FÜR EINEN KOMPLEXEN ANWENDUNGSFALL	83
F.4.1	<i>Prinzip des Verfahrens</i>	83
F.4.2	<i>Bestimmungsgleichungen</i>	83
LITERATUR		86

Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe

Teil 2: Anwendungsbeispiele

1 Einleitung

Prinzipiell werden bei der Aktivitätsbestimmung Modelle verwendet, in denen ein linearer Zusammenhang zwischen einer Nettozählrate R_n und der Aktivität A besteht. In den meisten Fällen reduziert sich der Zusammenhang beider Größen auf die Beziehung in Gleichung (1) mit einem Proportionalitätsfaktor φ , der in diesen Messanleitungen als verfahrensbezogener Kalibrierfaktor bezeichnet wird:

$$A = \varphi \cdot R_n \quad (1)$$

Sowohl der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor als auch die Nettozählrate setzen sich aus verschiedenen Eingangsgrößen zusammen, was zu einer Vielfalt verfahrensspezifischer Modelle führt.

1.1 Direkt auswertbare Modelle

Bei diesem Modelltyp wird der Wert einer oder mehrerer Ergebnisgrößen anhand einer Modellfunktion direkt aus den Werten der m Eingangsgrößen berechnet. Wird diese Funktion zu unübersichtlich, kann die Modellfunktion in mehrere Hilfsgleichungen zerlegt werden.

1.1.1 Eine Ergebnisgröße

Im Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen [1: Abschnitte 2.3.1 und 3.1.2.3] wird auf die Berechnung der Nettozählrate R_n aus einer unterschiedlichen Anzahl von Eingangsgrößen – in diesem Fall von Beiträgen zur Bruttozählrate R_b – eingegangen. Die dort angegebene Gleichung (30) beschreibt die Varianz der Ergebnisgröße in einer allgemeinen linearen Form mit den Koeffizienten a_0 und a_1 , aus denen sich die Nachweis- und Erkennungsgrenze ohne Iteration direkt berechnen lassen.

Die Herleitung dieser Koeffizienten wird in Tabelle 1 anhand eines Beispiels mit vier Zählratenbeiträgen zur Bruttozählrate gezeigt, wobei zwei interferierende Zählratenbeiträge um entsprechende Korrekturfaktoren erweitert sind.

Tab. 1: Beispiel einer Bruttozählrate, die sich aus vier Zählratenbeiträgen zusammensetzt, von denen zwei interferierend und entsprechend um Korrekturfaktoren erweitert sind.

[1: Gl. (30)]	$u^2(R_n) = a_1 \cdot R_n + a_0$	
Nettozählrate:	$R_n = R_b - R_0 - f_{I1} \cdot R_{I1} - f_{I2} \cdot R_{I2} = R_b - R_{TU}$	(2)
Varianz der Bruttozählrate:	$u^2(R_b) = \frac{R_b}{t_m} = \frac{R_n + R_{TU}}{t_m} = \frac{R_n}{t_m} + \frac{R_{TU}}{t_m}$	(3)
Koeffizient a_1 :	$a_1 = \frac{1}{t_m}$	(4)
Koeffizient a_0 :	$a_0 = \frac{R_{TU}}{t_m} + u^2(R_{TU}) = \frac{R_{TU}}{t_m} + \left[\frac{R_0}{t_0} + R_{I1}^2 \cdot u^2(f_{I1}) + R_{I2}^2 \cdot u^2(f_{I2}) + f_{I1}^2 \cdot u^2(R_{I1}) + f_{I2}^2 \cdot u^2(R_{I2}) \right]$	(5)

In den Gleichungen (2) bis (5) bedeuten:

a_0 Varianz der Nettozählrate für den Fall $R_n = 0$;

Anmerkung:

Die Varianz der Nettozählrate $u^2(R_n)$ wird im Spezialfall $R_n = 0$ durch das Symbol a_0 definiert. Diese Varianz setzt sich ausschließlich aus Werten und Unsicherheiten der Untergrundbeiträge zusammen.

a_1 Proportionalitätsfaktor für R_n ;

f_{I1} Korrekturfaktor für die erste interferierende Zählrate;

f_{I2} Korrekturfaktor für die zweite interferierende Zählrate;

R_n Nettozählrate, in s^{-1} ;

R_b Bruttozählrate, in s^{-1} ;

R_0 Nulleffektzählrate, in s^{-1} ;

R_{I1} Zählrate der ersten Interferenz, in s^{-1} ;

R_{I2} Zählrate der zweiten Interferenz, in s^{-1} ;

R_{TU} integrale Untergrundzählrate, in s^{-1} ;

t_m Messdauer, in s;

t_0 Messdauer des Nulleffekts, in s;

$u^2(x)$ Varianz der Eingangsgröße (Einheit größenabhängig).

Ein Beispiel für Gleichung (2) ist in [1: Gl. (26)] gezeigt, wobei das Produkt $f_{I2} \cdot R_{I2}$ aus Gleichung (2) hier nicht verwendet wird, jedoch beispielsweise im Verfahren G- α -SPEKT-FISCH-02 beschrieben ist. Weitere Beispiele sind gammaspektrometrische Verfahren wie das Verfahren K- γ -SPEKT-BODEN-01.

1.1.2 Mehrere Ergebnisgrößen

Bei einigen Messverfahren wird mehr als eine Ergebnisgröße ermittelt. Dabei wird üblicherweise für jede der betrachteten Ergebnisgrößen an einem Messpräparat, das für das betrachtete Radionuklid spezifisch ist, mindestens eine Messung durchgeführt. Die mit Hilfe der aus den verschiedenen Messungen erhaltenen Werte der Eingangsgrößen werden in das Modell der Auswertung für die Aktivitätsberechnung der betrachteten Radionuklide eingesetzt und die Ergebnisgrößen nebeneinander berechnet.

Dazu zählen Verfahren der kombinierten Aktivitätsbestimmung von Strontium-89 (Sr-89) und Strontium-90 (Sr-90) wie das Verfahren J-ALUFT-Sr-89/Sr-90.

1.2 Auswertung mit linearer Entfaltung

Liegt verfahrensbedingt ein überbestimmtes System vor, d. h. liegen mehr Messungen als gesuchte Ergebnisgrößen [1: Abschnitt 2.3.2] vor, ist die Auswertung mit Hilfe der linearen Entfaltung, dem sogenannten linearen least-squares-Verfahren, zwingend erforderlich. Dabei werden in der Regel mehrere Ergebnisgrößen simultan ermittelt. Dies ist dann der Fall, wenn mehrere unabhängige Messwerte für die Bruttozählrate vorliegen, die sich nicht nur durch zählstatistische Schwankungen, sondern aufgrund physikalischer Effekte unterscheiden. Grundsätzlich ist zu beachten, dass neben den zu bestimmenden Radionukliden weitere Radionuklide zur Bruttozählrate beitragen können.

Ein Anwendungsfall ist die Bestimmung von zeitabhängigen Bruttozählraten, die sich durch eine Funktion, z. B. eine Abklingkurve, beschreiben lassen, wie sie bei der simultanen Aktivitätsbestimmung von Sr-89 und Sr-90 mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (en. *liquid scintillation counter*, LSC) auftritt (siehe Abschnitt 3.2). Unter der Bedingung, dass sich die dazu gehörenden zeitlichen Kurvenverläufe der Strontiumisotope deutlich unterscheiden, wird die Summe dieser unterschiedlichen Kurvenverläufe an die gemessene Kurve der Brutto- bzw. Nettozählraten angepasst. Das führt zu quantitativen Werten für die Beiträge der Strontiumisotope.

Ein weiteres klassisches Beispiel ist die Auswertung einer Gammalinie. Die Form der Gammalinie wird mit einer Gaußfunktion, die dem als Stufenfunktion angenommenen Untergrund überlagert ist, beschrieben (siehe Allgemeines Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen [2: Abschnitt 5.3.3]). Mit dem Verfahren der linearen Entfaltung wird eine Summe aus diesen beiden Funktionen an die Kurve der gemessenen Kanalinhalt angepasst.

2 Anwendungsbeispiele direkt auswertbarer Modelle

Bei einer Vielzahl von Messanleitungen zur Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung kommen bei der Ermittlung der charakteristischen Grenzen Verfahren mit direkt auswertbaren Modellen, d. h. ohne lineare Entfaltung, zum Einsatz. Grundlagen und benötigte Gleichungen werden im Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen ausführlich erläutert [1] und sind in Tabelle 2 als Überblick zusammengefasst.

Tab. 2: Gleichungen zur Beschreibung des Modells der Auswertung und die Berechnung der charakteristischen Grenzen bei direkt auswertbaren Modellen, entsprechend der in Klammern angegebenen Gleichungen aus dem Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen [1]

Betrachtete Größen	Gleichungen mit Gleichungsnummern	
Modell der Auswertung	$R_n = R_b - R_{TU}$	(2)
	$y = \varphi \cdot R_n$	[1: Gl. (5)]
	$\varphi = f(x_3, \dots, x_m)$	[1: Gl. (5)]
Standardunsicherheit	$u(y) = \sqrt{\varphi^2 \cdot \left(\frac{R_b}{t_m} + u^2(R_{TU}) \right) + R_n^2 \cdot u^2(\varphi)}$	[1: Gl. (23)]
	$u_{rel}(\varphi) = \sqrt{u_{rel}^2(x_3) + u_{rel}^2(x_4) + \dots + u_{rel}^2(x_m)}$	[1: Gl. (21)]
Erkennungsgrenze	$y^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{a_0} = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{\frac{R_{TU}}{t_m} + u^2(R_{TU})}$	(5) [1: Gl. (56)]
	mit $k_{1-\alpha} = 1,645$ bzw. $k_{1-\alpha} = 3,0$	
Nachweisgrenze	$y^\# = \frac{y^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right]$	[1: Gl. (59)]
	$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{rel}^2(\varphi)$	[1: Gl. (60)]
	$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot y^*} \cdot \frac{\varphi}{t_m}$	[1: Gl. (61)]
	mit $k_{1-\beta} = 1,645$	
Grenzen des probabilistisch symmetrischen Überdeckungsintervalls	$y^< = y - k_p \cdot u(y)$	[1: Gl. (63)]
	$y^> = y + k_q \cdot u(y)$	[1: Gl. (66)]
	mit $k_p = k_q = k_{1-\gamma/2} = 1,96$	

Anmerkung:

- Die Größe y steht für eine Aktivität A , eine spezifische Aktivität a , eine flächenspezifische Aktivität a_F oder eine Aktivitätskonzentration c .
- Die Größen x_3 bis x_m symbolisieren die Eingangsgrößen, die zum verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor beitragen.
- Die Werte für die Quantile der Normalverteilung sind entsprechend vorgegebener Regelungen auszuwählen (siehe Allgemeine Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen [1: Abschnitt 5.3.4]).

Für die meisten Messanleitungen, die entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [3] überarbeitet wurden, wird die Anwendung dieser Gleichungen in jeder Messanleitung anhand eines konkreten Rechenbeispiels gezeigt. Dabei wird, soweit verfahrensbedingt möglich, jede der folgenden Berechnungsmethoden vorgestellt:

- a) eine manuelle Berechnung,
- b) eine Berechnung mit einem Layoutgenerator in Excel[®] und
- c) eine Berechnung mit der Software UncertRadio.

Die dazugehörigen Berechnungsdateien sind als Excel[®]-Datei und UncertRadio-Projektdatei unter [4] hinterlegt und können vom Nutzer entsprechend seiner Vorgaben angepasst werden. Ein sehr komplexes Anwendungsbeispiel, bei dem die eingesetzten Tracer u. a. mit dem zu bestimmenden Radionuklid verunreinigt sind, ist im Anhang 0 erläutert.

In einigen Messanleitungen, in denen Mehrliniennuklide oder interferierende Radionuklide behandelt werden, wird deutlich, dass Auswertungen über manuelle Berechnungen nicht möglich oder mit Hilfe von Excel nicht mehr praktikabel sind; stattdessen wird die Auswertung mit der Software UncertRadio empfohlen (siehe Anhang A).

3 Anwendungsbeispiele für lineare Entfaltung

Bei spektrometrischen Messungen mit sich überlagernden Beiträgen verschiedener Radionuklide kommen nur Modelle mit linearer Entfaltung zum Einsatz. Grundlagen und benötigte Gleichungen werden im Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen ausführlich erläutert [1] und sind in Tabelle 3 als Überblick zusammengefasst.

Tab. 3: Gleichungen zur Beschreibung des Modells der Auswertung und die Berechnung der charakteristischen Grenzen bei linearer Entfaltung, entsprechend der in Klammern angegebenen Gleichungen aus dem Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen [1]

Betrachtete Größen	Gleichungen mit Gleichungsnummern nach [1]		
Gleichungen der Messungen	$x \approx A \cdot y'$	bzw. $R \approx M \cdot A$	[1: Gl. (17), Tab.2]
Standardunsicherheit	$U_{y'} = (A^T \cdot U_x^{-1} \cdot A)^{-1}$		[1: Gl. (41)]
	$y' = U_{y'} \cdot A^T \cdot U_x^{-1} \cdot x$		[1: Gl. (40)]
	$y = D \cdot y'$		[1: Gl. (18)]
	$U_y = J \cdot U_{y'} \cdot J^T + Q \cdot U_q \cdot Q^T$		[1: Gl. (C11)]
Erkennungsgrenze	$y_1^* = k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\tilde{U}_{y,1,1}(y_1 = 0)}$		[1: Abschnitt C.4]
	mit $k_{1-\alpha} = 1,645$ bzw. $k_{1-\alpha} = 3,0$		
Nachweisgrenze	$y_1^\# = y_1^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\tilde{U}_{y,1,1}(y_1 = y_1^\#)}$		[1: Gl. (58) und Abschnitt C.4]
	mit $k_{1-\beta} = 1,645$		
	Der Wert muss numerisch durch Iteration berechnet werden.		
Grenzen des probabilistisch symmetrischen Überdeckungsintervalls	$y^\triangleleft = y - k_p \cdot u(y) = y - k_p \cdot \sqrt{U_{y,1,1}}$		[1: Gl. (63) und Gl. (C11)]
	$y^\triangleright = y + k_q \cdot u(y) = y + k_q \cdot \sqrt{U_{y,1,1}}$		[1: Gl. (66) und Gl. (C11)]
	mit $k_p = k_q = k_{1-\gamma/2} = 1,96$		

3.1 Anwendungsbeispiel für ein einfaches Modell der Auswertung

Im Verfahren J-Sr-89/Sr-90-ALUFT-01 wird aus einer Probe zunächst ein Strontiumsulfatpräparat hergestellt und gemessen. Anschließend wird aus diesem Messpräparat ein Yttriumoxalatpräparat hergestellt und auch dieses gemessen. Die Aktivitätskonzentrationen von Strontium-89 und Strontium-90 können mit einem komplexen direkt auswertbaren Modell ermittelt werden. Im Folgenden wird gezeigt, wie sich die Berechnung über ein lineares Gleichungssystem vereinfachen lässt.

Die Aktivitätskonzentrationen $c_{\text{Sr-89}}$ und $c_{\text{Sr-90}}$ sind die beiden Ergebnisgrößen, deren Werte zu ermitteln sind. Das Modell der Auswertung nach Gleichung [1: Gl. (17)] aus Tabelle 3 lässt sich in Matrizenschreibweise durch die Gleichung (6) ausdrücken:

$$\begin{pmatrix} R_{n,1} \\ R_{n,2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{b,1} - R_{0,1} \\ R_{b,2} - R_{0,2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{1,1} & M_{1,2} \\ M_{2,1} & M_{2,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1^{-1} \cdot c_{\text{Sr-89}} \\ \varphi_2^{-1} \cdot c_{\text{Sr-90}} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Dabei ist der Vektor der Nettozählraten über eine 2×2 -Matrix linear mit dem Vektor der Aktivitätskonzentrationen verknüpft. Die Aktivitäten der beiden Radionuklide werden durch Multiplikation der jeweiligen Aktivitätskonzentrationen mit den Faktoren φ_1^{-1} bzw. φ_2^{-1} erhalten, die in diesem Fall aus dem Quotienten eines Volumens V und eines Gesamtverlustfaktors q_R bestehen.

Für das Aufstellen des Matrixelements $M_{j,k}$ ist es erforderlich, dass der Anwender alle Faktoren berücksichtigt, die Einfluss auf den Beitrag der Aktivität des Radionuklids mit dem Index k zur Nettozählrate mit dem Index j besitzen. Diese Faktoren sind üblicherweise das Nachweisvermögen des Detektors $\varepsilon_{k,j}$, die Emissionsintensität $p_{k,j}$, die chemische Ausbeute $\eta_{k,j}$ sowie weitere Korrekturen $f_{k,j}$.

$$M_{j,k} = \varepsilon_{k,j} \cdot p_{k,j} \cdot \eta_{k,j} \cdot f_{k,j} \quad (7)$$

Im vorliegenden Fall ist das Messverfahren so ausgelegt, dass das Radionuklid Sr-89 nicht zur Zählrate im Yttriumoxalatpräparat beiträgt. Somit ist das Matrixelement $M_{2,1}$ gleich null.

$$\begin{pmatrix} R_{n,\text{Sr-Sulfat}} \\ R_{n,\text{Y-Oxalat}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{1,1} & M_{1,2} \\ 0 & M_{2,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{V}{q_R} \cdot c_{\text{Sr-89}} \\ \frac{V}{q_R} \cdot c_{\text{Sr-90}} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Anmerkung:

Die Rechenregel der Matrixmultiplikation besagt, dass über die inneren Indizes (blau gekennzeichnet) summiert wird, während die äußeren Indizes unverändert bleiben. Im Beispiel ist die zweite Matrix ein Vektor: $R_j = \sum_k M_{j,k} \cdot A_k$

Durch Matrixmultiplikation werden aus Gleichung (8) die beiden Gleichungen (9) bzw. (10) erhalten:

$$R_{n,\text{Sr-Sulfat}} = M_{1,1} \cdot \frac{V}{q_R} \cdot c_{\text{Sr-89}} + M_{1,2} \cdot \frac{V}{q_R} \cdot c_{\text{Sr-90}} \quad (9)$$

$$R_{n,\text{Y-Oxalat}} = 0 + M_{2,2} \cdot \frac{V}{q_R} \cdot c_{\text{Sr-90}} \quad (10)$$

Aus Gleichung (10) folgt:

$$c_{\text{Sr-90}} = \frac{q_R}{V \cdot M_{2,2}} \cdot R_{n,\text{Y-Oxalat}} \quad (11)$$

Gleichung (9) führt nach Ersetzen von $c_{\text{Sr-90}}$ aus Gleichung (11) zu

$$R_{\text{n,Sr-Sulfat}} = M_{1,1} \cdot \frac{V}{q_{\text{R}}} \cdot c_{\text{Sr-89}} + \frac{M_{1,2}}{M_{2,2}} \cdot R_{\text{n,Y-Oxalat}} \quad (12)$$

und nach Umstellung von Gleichung (12) zur Aktivitätskonzentration $c_{\text{Sr-89}}$:

$$c_{\text{Sr-89}} = \left(R_{\text{n,Sr-Sulfat}} - \frac{M_{1,2}}{M_{2,2}} \cdot R_{\text{n,Y-Oxalat}} \right) \cdot \frac{q_{\text{R}}}{M_{1,1} \cdot V} \quad (13)$$

In Tabelle 4 wird gezeigt, aus welchen Größen sich die Matrixelemente zusammensetzen. Dabei werden Hilfsgrößen verwendet, die in Tabelle 5 explizit gelistet sind.

Tab. 4: Matrixelemente nach Gleichung (7) mit den Größen aus Tabelle 4

Betrachtete Größe	Matrixelement
Beitrag Sr-89 zur Zählrate des Strontiumsulfatpräparats:	$M_{1,1} = \varepsilon_1 \cdot \eta_{\text{Sr}} \cdot f_1$
Beitrag Sr-90 zur Zählrate des Strontiumsulfatpräparats (inklusive des nachwachsenden Y-90):	$M_{1,2} = \eta_{\text{Sr}} \cdot f_2 \cdot (\varepsilon_2 + \varepsilon_3 \cdot f_3 \cdot f_6)$
Beitrag Sr-89 zur Zählrate des Yttriumoxalatpräparats:	$M_{2,1} = 0$
Beitrag Sr-90 zur Zählrate des Yttriumoxalatpräparats (aufgrund der Sr-/Y-Trennung trägt nur Y-90 bei):	$M_{2,2} = \eta_{\text{Sr}} \cdot \eta_{\text{Y}} \cdot \varepsilon_4 \cdot f_2 \cdot f_5 \cdot f_4$

Tab. 5: Größen, die im Verfahren J-Sr-89/Sr-90-ALUFT-01 verwendet werden; die Abklingkorrektionsfaktoren f_i wurden im genannten Verfahren jeweils komplett ausgeschrieben

$\eta_{\text{Sr}} = \frac{m_{\text{Su}}}{m_{\text{Sr}} \cdot 2,096}$	$\eta_{\text{Y}} = \frac{m_{\text{Ox}}}{m_{\text{Y}} \cdot 3,2}$
$f_1 = e^{-\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot (t_{\text{A}} + t_{\text{E}} + t_{\text{Sr}})} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot t_{\text{m},1}}}{\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot t_{\text{m},1}}$	$f_2 = e^{-\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot (t_{\text{A}} + t_{\text{E}} + t_{\text{Sr}})}$
$f_3 = 1 - e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{Sr}}}$	$f_4 = e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{Y}}} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{m},2}}}{\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{m},2}}$
$f_5 = 1 - e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{G}}}$	$f_6 = \frac{1 - e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{m},1}}}{\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{m},1}}$

Die Matrixelemente aus Tabelle 4 werden in Gleichung (8) eingesetzt.

$$\begin{pmatrix} R_{n,Sr-Sulfat} \\ R_{n,Y-Oxalat} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \cdot \eta_{Sr} \cdot f_1 & \eta_{Sr} \cdot f_2 \cdot (\varepsilon_2 + \varepsilon_3 \cdot f_3 \cdot f_6) \\ 0 & \eta_{Sr} \cdot \eta_Y \cdot \varepsilon_4 \cdot f_2 \cdot f_5 \cdot f_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{V}{q_R} \cdot c_{Sr-89} \\ \frac{V}{q_R} \cdot c_{Sr-90} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Die Aktivitätskonzentrationen c_{Sr-89} und c_{Sr-90} sind nach den Gleichungen (11) und (13) zu berechnen:

$$c_{Sr-90} = \frac{1}{\frac{V}{q_R} \cdot M_{2,2}} \cdot R_{n,2} = \frac{1}{\frac{V}{q_R} \cdot \eta_{Sr} \cdot \eta_Y \cdot \varepsilon_4 \cdot f_2 \cdot f_5 \cdot f_4} \cdot R_{n,2} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} c_{Sr-89} &= \left(R_{n,1} - \frac{M_{1,2}}{M_{2,2}} \cdot R_{n,2} \right) \cdot \frac{1}{M_{1,1} \cdot \frac{V}{q_R}} = \\ &= \left(R_{n,1} - \frac{\eta_{Sr} \cdot f_2 \cdot (\varepsilon_2 + \varepsilon_3 \cdot f_3 \cdot f_6)}{\eta_{Sr} \cdot \eta_Y \cdot \varepsilon_4 \cdot f_2 \cdot f_5 \cdot f_4} \cdot R_{n,2} \right) \cdot \frac{1}{\varepsilon_1 \cdot \eta_{Sr} \cdot f_1 \cdot \frac{V}{q_R}} \end{aligned} \quad (16)$$

Werden die Ausdrücke der Abklingfaktoren f_1 bis f_6 aus Tabelle 5 in die Gleichungen (15) und (16) übernommen und diese entsprechend umgeformt, wird die Sr-90-Aktivitätskonzentration nach Gleichung (17) erhalten, die der Gleichung (9) im Verfahren J-Sr-89/Sr-90-ALUFT-01 entspricht.

$$c_{Sr-90} = \frac{q_R \cdot \lambda_{Y-90} \cdot t_{m,2} \cdot e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_Y} \cdot e^{\lambda_{Sr-90} \cdot (t_A + t_E + t_{Sr})}}{V \cdot \eta_{Sr} \cdot \eta_Y \cdot \varepsilon_4 \cdot (1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_G}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_{m,2}})} \cdot R_{n,2} \quad (17)$$

Die Vorgehensweise für die Berechnung der Sr-89-Aktivitätskonzentration erfolgt analog nach Gleichung (18):

$$\begin{aligned} c_{Sr-89} &= \left(R_{n,1} - \frac{\eta_{Sr} \cdot f_2 \cdot (\varepsilon_2 + \varepsilon_3 \cdot f_3 \cdot f_6)}{\eta_{Sr} \cdot \eta_Y \cdot \varepsilon_4 \cdot f_2 \cdot f_5 \cdot f_4} \cdot R_{n,2} \right) \cdot \frac{1}{\varepsilon_1 \cdot \eta_{Sr} \cdot f_1 \cdot \frac{V}{q_R}} = \\ &= \left(R_{n,1} - \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 (1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_{Sr}}) \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_{m,1}}}{\lambda_{Y-90} \cdot t_{m,1}}}{\eta_Y \cdot \varepsilon_4 \cdot (1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_G}) \cdot e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_Y} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_{m,2}}}{\lambda_{Y-90} \cdot t_{m,2}}} \cdot R_{n,2} \right) \cdot \\ &\quad \cdot \frac{q_R}{\varepsilon_1 \cdot \eta_{Sr} \cdot e^{-\lambda_{Sr-89} \cdot (t_A + t_E + t_{Sr})} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_{Sr-89} \cdot t_{m,1}}}{\lambda_{Sr-89} \cdot t_{m,1}} \cdot V} \end{aligned} \quad (18)$$

Durch Umformen wird Gleichung (19) erhalten, die im Verfahren J-Sr-89/Sr-90-ALUFT-01 der Gleichung (8) entspricht, wobei der Ausdruck in der rechten Seite der ersten Zeile die dortige Zählrate $R_{n,3}$ repräsentiert.

$$c_{\text{Sr-89}} = (R_{n,1} - \frac{\left[\varepsilon_2 + \varepsilon_3 (1 - e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{Sr}}}) \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{m,1}}}{\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{m,1}} \right] \cdot \lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{m,2} \cdot e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{Y}}}}{\eta_{\text{Y}} \cdot \varepsilon_4 \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{G}}}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{m,2}})}) \cdot R_{n,2}) \cdot \frac{q_{\text{R}} \cdot \lambda_{\text{Sr-89}} \cdot t_{m,1} \cdot e^{-\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot (t_{\text{A}} + t_{\text{E}} + t_{\text{Sr}})}}{\varepsilon_1 \cdot \eta_{\text{Sr}} \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot t_{m,1}})} \cdot V \quad (19)$$

Der Vorteil bei der Anwendung linearer Entfaltung besteht nun darin, dass diese mit Hilfe einer Software direkt auf Gleichung (14) angewandt werden kann und komplizierte Umformungen entfallen. Es müssen lediglich alle Werte und Unsicherheiten der Eingangsgrößen aufgenommen werden; alle weiteren Berechnungen erfolgen dann numerisch.

Modelle der linearen Entfaltung eignen sich nur für eine direkte Auswertung, wenn die Anzahl der Messungen (Zählraten) gleich der Anzahl der Unbekannten ist, d. h. es liegt ein genau bestimmtes Gleichungssystem vor. Insofern erweist sich die lineare Entfaltung gegenüber der direkten Auswertung als das mächtigere Verfahren.

Wie dieses Beispiel in der Software UncertRadio umgesetzt wird, ist in Anhang B näher erläutert, wobei in Abschnitt B.2 das explizite Gleichungssystem und in Abschnitt B.3 die hier beschriebene lineare Entfaltung vorgestellt wird.

3.2 Simultane Bestimmung der Strontiumisotope Sr-89 und Sr-90 mit Sr-85 als Tracer über LSC-Messung in drei Messkanälen

Ein Verfahren zur simultanen Bestimmung der Strontiumisotope Sr-89 und Sr-90 nutzt Sr-85 als Ausbeutetracer. Damit liegen in einem Messpräparat alle drei Strontiumisotope vor. Das Messpräparat wird in einem LSC unter Verwendung von drei Energiefenstern, den Messkanälen A, B und C, wiederholt gemessen. Dabei werden in den einzelnen Messkanälen die unterschiedlichen Zählratenbeiträge der Strontiumisotope und des anwachsenden Y-90 entsprechend der Messkanaleinstellungen aufsummiert [5: Anhang A3-3].

Anmerkung:

Der zeitliche Abstand zwischen zwei Messungen, der sich aus gerätespezifischen Abläufen ergibt, muss bei der Berechnung von Abklingkurven bzw. Zerfallskorrekturen berücksichtigt werden.

Die in den drei Messkanälen ($K = A, B, C$) gemessenen Nettozählraten $R_{K,i}$ mit $i = 1, \dots, 10$ Wiederholungsmessungen lassen sich als Summe folgender vier Beiträge darstellen:

$$\begin{aligned}
R_{A,i} &= R_{Sr-89,A,i} + R_{Sr-90,A,i} + R_{Y-90,A,i} + R_{Sr-85,A,i} \\
R_{B,i} &= R_{Sr-89,B,i} + R_{Sr-90,B,i} + R_{Y-90,B,i} + R_{Sr-85,B,i} \\
R_{C,i} &= R_{Sr-89,C,i} + R_{Sr-90,C,i} + R_{Y-90,C,i} + R_{Sr-85,C,i}
\end{aligned} \tag{20}$$

In Gleichung (21) werden die in Gleichung (20) genannten Zählratenbeiträge durch Aktivitäten ersetzt, wobei die Y-90-Zählrate vollständig auf das Mutternuklid Sr-90 zurückgeführt wird. Dabei müssen Korrekturen eingeführt werden, die das Nachweisvermögen des Detektors und den Zerfall in der Zeit zwischen radiochemischer Sr-/Y-Trennung und Messbeginn, t_Y , berücksichtigen (vgl. Gleichung (7)).

$$\begin{aligned}
R_K(t_i) &= A_{Sr-89,t_Y} \cdot \left[\varepsilon_{Sr-89,K} \cdot e^{-\lambda_{Sr-89} \cdot (t_Y + t_i)} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_{Sr-89} \cdot t_m}}{\lambda_{Sr-89} \cdot t_m} \right] + \\
&+ A_{Sr-90,t_Y} \cdot \left\{ \varepsilon_{Sr-90,K} \cdot e^{-\lambda_{Sr-90} \cdot (t_Y + t_i)} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_{Sr-90} \cdot t_m}}{\lambda_{Sr-90} \cdot t_m} + \right. \\
&+ \varepsilon_{Y-90,K} \cdot \frac{\lambda_{Y-90}}{t_m \cdot (\lambda_{Y-90} - \lambda_{Sr-90})} \cdot \left[\frac{e^{-\lambda_{Sr-90} \cdot (t_Y + t_i)}}{\lambda_{Sr-90}} (e^{-\lambda_{Sr-90} \cdot t_m} - 1) - \right. \\
&- \left. \left. \frac{e^{-\lambda_{Y-90} \cdot (t_Y + t_i)}}{\lambda_{Y-90}} \cdot (e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_m} - 1) \right] \right\} + \\
&+ A_{Sr-85,t_Y} \cdot \left\{ \varepsilon_{Sr-85,K} \cdot e^{-\lambda_{Sr-85} \cdot (t_Y + t_i)} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda_{Sr-85} \cdot t_m})}{\lambda_{Sr-85} \cdot t_m} \right\}
\end{aligned} \tag{21}$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise von Gleichung (21) wird der Faktor f_d zur Mittelung über die Messdauer in einem Zeitbereich t bis $t + t_m$ eingeführt.

$$f_d(t, t_m, \lambda_r) = e^{-\lambda_r \cdot t} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m})}{\lambda_r \cdot t_m} \tag{22}$$

Damit wird Gleichung (23) erhalten:

$$\begin{aligned}
R_K(t_i) &= A_{Sr-89,t_Y} \cdot \{ \varepsilon_{Sr-89,K} \cdot f_d(t_Y + t_i, t_m, \lambda_{Sr-89}) \} + \\
&+ A_{Sr-90,t_Y} \cdot \left\{ \begin{aligned} &\varepsilon_{Sr-90,K} \cdot f_d(t_Y + t_i, t_m, \lambda_{Sr-90}) + \\ &\varepsilon_{Y-90,K} \cdot \frac{\lambda_{Y-90}}{(\lambda_{Y-90} - \lambda_{Sr-90})} \cdot \\ &[f_d(t_Y + t_i, t_m, \lambda_{Sr-90}) - f_d(t_Y + t_i, t_m, \lambda_{Y-90})] \end{aligned} \right\} + \\
&+ A_{Sr-85,t_Y} \cdot \{ \varepsilon_{Sr-85,K} \cdot f_d(t_Y + t_i, t_m, \lambda_{Sr-85}) \}
\end{aligned} \tag{23}$$

Wird die vollständige Matrixgleichung entsprechend Gleichung (25) aufgestellt, werden zur besseren Übersichtlichkeit die Faktoren weiter zusammengefasst:

$$\begin{aligned}
 f_{\text{Sr-89}}(t_i) &= f_d(t_Y + t_i, t_m, \lambda_{\text{Sr-89}}) \\
 f_{\text{Sr-90}}(t_i) &= f_d(t_Y + t_i, t_m, \lambda_{\text{Sr-90}}) \\
 f_{\text{Y-90}}(t_i) &= \frac{\lambda_{\text{Y-90}}}{(\lambda_{\text{Y-90}} - \lambda_{\text{Sr-90}})} [f_d(t_Y + t_i, t_m, \lambda_{\text{Sr-90}}) - f_d(t_Y + t_i, t_m, \lambda_{\text{Y-90}})] \\
 f_{\text{Sr-85}}(t_i) &= f_d(t_Y + t_i, t_m, \lambda_{\text{Sr-85}})
 \end{aligned} \tag{24}$$

Die vollständige Matrixgleichung lautet:

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} R_{A,1} \\ R_{A,2} \\ \vdots \\ R_{A,10} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \varepsilon_{\text{Sr-89,A}} \cdot f_{\text{Sr-89}}(t_1) & \varepsilon_{\text{Sr-90,A}} \cdot f_{\text{Sr-90}}(t_1) + \varepsilon_{\text{Y-90,A}} \cdot f_{\text{Y-90}}(t_1) & \varepsilon_{\text{Sr-85,A}} \cdot f_{\text{Sr-85}}(t_1) \\ \varepsilon_{\text{Sr-89,A}} \cdot f_{\text{Sr-89}}(t_2) & \varepsilon_{\text{Sr-90,A}} \cdot f_{\text{Sr-90}}(t_2) + \varepsilon_{\text{Y-90,A}} \cdot f_{\text{Y-90}}(t_2) & \varepsilon_{\text{Sr-85,A}} \cdot f_{\text{Sr-85}}(t_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varepsilon_{\text{Sr-89,A}} \cdot f_{\text{Sr-89}}(t_{10}) & \varepsilon_{\text{Sr-90,A}} \cdot f_{\text{Sr-90}}(t_{10}) + \varepsilon_{\text{Y-90,A}} \cdot f_{\text{Y-90}}(t_{10}) & \varepsilon_{\text{Sr-85,A}} \cdot f_{\text{Sr-85}}(t_{10}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\text{Sr-89},t_Y} \\ A_{\text{Sr-90},t_Y} \\ A_{\text{Sr-85},t_Y} \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} R_{B,1} \\ R_{B,2} \\ \vdots \\ R_{B,10} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \varepsilon_{\text{Sr-89,B}} \cdot f_{\text{Sr-89}}(t_1) & \varepsilon_{\text{Sr-90,B}} \cdot f_{\text{Sr-90}}(t_1) + \varepsilon_{\text{Y-90,B}} \cdot f_{\text{Y-90}}(t_1) & \varepsilon_{\text{Sr-85,B}} \cdot f_{\text{Sr-85}}(t_1) \\ \varepsilon_{\text{Sr-89,B}} \cdot f_{\text{Sr-89}}(t_2) & \varepsilon_{\text{Sr-90,B}} \cdot f_{\text{Sr-90}}(t_2) + \varepsilon_{\text{Y-90,B}} \cdot f_{\text{Y-90}}(t_2) & \varepsilon_{\text{Sr-85,B}} \cdot f_{\text{Sr-85}}(t_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varepsilon_{\text{Sr-89,B}} \cdot f_{\text{Sr-89}}(t_{10}) & \varepsilon_{\text{Sr-90,B}} \cdot f_{\text{Sr-90}}(t_{10}) + \varepsilon_{\text{Y-90,B}} \cdot f_{\text{Y-90}}(t_{10}) & \varepsilon_{\text{Sr-85,B}} \cdot f_{\text{Sr-85}}(t_{10}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\text{Sr-89},t_Y} \\ A_{\text{Sr-90},t_Y} \\ A_{\text{Sr-85},t_Y} \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} R_{C,1} \\ R_{C,2} \\ \vdots \\ R_{C,10} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \varepsilon_{\text{Sr-89,C}} \cdot f_{\text{Sr-89}}(t_1) & \varepsilon_{\text{Sr-90,C}} \cdot f_{\text{Sr-90}}(t_1) + \varepsilon_{\text{Y-90,C}} \cdot f_{\text{Y-90}}(t_1) & \varepsilon_{\text{Sr-85,C}} \cdot f_{\text{Sr-85}}(t_1) \\ \varepsilon_{\text{Sr-89,C}} \cdot f_{\text{Sr-89}}(t_2) & \varepsilon_{\text{Sr-90,C}} \cdot f_{\text{Sr-90}}(t_2) + \varepsilon_{\text{Y-90,C}} \cdot f_{\text{Y-90}}(t_2) & \varepsilon_{\text{Sr-85,C}} \cdot f_{\text{Sr-85}}(t_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varepsilon_{\text{Sr-89,C}} \cdot f_{\text{Sr-89}}(t_{10}) & \varepsilon_{\text{Sr-90,C}} \cdot f_{\text{Sr-90}}(t_{10}) + \varepsilon_{\text{Y-90,C}} \cdot f_{\text{Y-90}}(t_{10}) & \varepsilon_{\text{Sr-85,C}} \cdot f_{\text{Sr-85}}(t_{10}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\text{Sr-89},t_Y} \\ A_{\text{Sr-90},t_Y} \\ A_{\text{Sr-85},t_Y} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{25}$$

Diese drei Matrixgleichungen lassen sich zur besseren Übersichtlichkeit in der folgenden Matrixschreibweise wiedergeben:

$$\mathbf{R}_K = \mathbf{M}_K \cdot \mathbf{A} \quad \text{mit } K = A, B, C \tag{26}$$

Sie werden zu Gleichung (27) kombiniert:

$$\mathbf{R}_{A,B,C} = \mathbf{M}_{A,B,C} \cdot \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{R}_A \\ \mathbf{R}_B \\ \mathbf{R}_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{M}_A \\ \mathbf{M}_B \\ \mathbf{M}_C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\text{Sr-89},t_Y} \\ A_{\text{Sr-90},t_Y} \\ A_{\text{Sr-85},t_Y} \end{pmatrix} \tag{27}$$

Dabei bedeuten:

$A_{\text{Sr-89}, t_b}$	Aktivität von Sr-89 im Messpräparat zum Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung, in Bq;
$A_{\text{Sr-90}, t_b}$	Aktivität von Sr-90 im Messpräparat zum Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung, in Bq;
$A_{\text{Sr-85}, t_b}$	Aktivität des Tracers Sr-85 im Messpräparat zum Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung, in Bq;
t_y	Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung mit Datum und Uhrzeit;
t_γ	Zeitdauer zwischen der Sr-/Y-Trennung und dem Start der ersten Messung, in s;
t_i	Zeitdauer zwischen dem Start der ersten und i -ten Messung, $i = 1 \dots 10$, in s;
t_m	Messdauer, in s;
$\varepsilon_{\text{Sr-85}, K}$	Nachweiswahrscheinlichkeit für Sr-85 im Messkanal K , in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
$\varepsilon_{\text{Sr-89}, K}$	Nachweiswahrscheinlichkeit für Sr-89 im Messkanal K , in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
$\varepsilon_{\text{Sr-90}, K}$	Nachweiswahrscheinlichkeit für Sr-90 im Messkanal K , in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
$\varepsilon_{\text{Y-90}, K}$	Nachweiswahrscheinlichkeit für Y-90 im Messkanal K , in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
η_{Sr}	chemische Ausbeute für Strontium;
$\lambda_{\text{Sr-85}}$	Zerfallskonstante von Sr-85, in s^{-1} ;
$\lambda_{\text{Sr-89}}$	Zerfallskonstante von Sr-89, in s^{-1} ;
$\lambda_{\text{Sr-90}}$	Zerfallskonstante von Sr-90, in s^{-1} ;
$\lambda_{\text{Y-90}}$	Zerfallskonstante von Y-90, in s^{-1} .

Das Lösungsverfahren für ein System von 30 Gleichungen des Typs der Gleichung (23), die aus zehn Wiederholungsmessungen in drei Messkanälen erhalten werden, ist die Methode der kleinsten Quadrate bzw. die lineare Entfaltung [1: Abschnitt 3.2 und Anhang C].

Die Werte und Unsicherheiten der zwölf Nachweiswahrscheinlichkeiten (drei Messkanäle à vier Radionuklide) werden als Vektor \mathbf{p} und als Unsicherheitsmatrix \mathbf{U}_p in der kompletten Unsicherheitsfortpflanzung nach [1: Anhang C.2] verwendet.

Die mittels linearer Entfaltung erhaltenen drei Aktivitätswerte A_{r, t_b} werden dazu verwendet, die eigentlich gesuchten spezifischen Aktivitäten der Radionuklide Sr-89, $a_{\text{Sr-89}}$, und Sr-90, $a_{\text{Sr-90}}$, bezogen auf den Probeentnahmezeitpunkt zu ermitteln. Dazu wird zunächst die chemische Ausbeute für Strontium aus der Aktivität des Sr-85-Tracers mit Gleichung (28) berechnet:

$$\eta_{\text{Sr}} = A_{\text{Sr-85}, t_y} \cdot \frac{e^{\lambda_{\text{Sr-85}} \cdot (t_y - t_{\text{tr}})}}{m \cdot 1000 \cdot a_{\text{Sr-85}}} \quad (28)$$

Die gesuchten spezifischen Aktivitäten werden nach den Gleichungen (29) und (30) berechnet:

$$a_{\text{Sr-89}} = A_{\text{Sr-89}, t_y} \cdot \frac{e^{\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot (t_p - t_y)}}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m} \quad (29)$$

$$a_{\text{Sr-90}} = A_{\text{Sr-90}, t_y} \cdot \frac{e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot (t_p - t_y)}}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m} \quad (30)$$

Dabei bedeuten:

- $a_{\text{Sr-89}}$ spezifische Aktivität des Sr-89, bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- $a_{\text{Sr-90}}$ spezifische Aktivität des Sr-90, bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- $a_{\text{Sr-85}}$ spezifische Aktivität des Sr-85 bezogen auf den Bezugszeitpunkt des Tracers, in $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$;
- m zur Analyse verwendete Masse, in kg;
- t_p Zeitdauer zwischen Probeentnahme und dem Start der ersten Messung, in s;
- t_{tr} Bezugszeitpunkt des Tracers mit Datum und Uhrzeit;
- t_{Tr} Zeitdauer zwischen dem Bezugszeitpunkt des Tracers und dem Start der ersten Messung, in s.

Die Werte und Unsicherheiten der Größen m und $a_{\text{Sr-85}}$ werden als Vektor \mathbf{q} und als Unsicherheitsmatrix \mathbf{U}_q in der zweiten Stufe der kompletten Unsicherheitsfortpflanzung nach [1: Anhang C.3] verwendet.

3.3 Störung einer Y-90-Abklingkurve bei der Messung mit einem Proportionalzählrohr

Im folgenden Beispiel wird vorausgesetzt, dass bei der Bestimmung einer Sr-90-Aktivität Sr-90 und dessen Tochternuklid Y-90 in der Probe im Gleichgewicht vorliegen. Nach Abtrennung des Sr-90 wird ein Y-90-Messpräparat hergestellt und die Bruttozählrate des Y-90 mit einem Proportionalzählrohr gemessen. Um Verunreinigungen durch Störnuklide im Y-90-Messpräparat erkennen zu können, ist die Aufnahme einer Y-90-Abklingkurve erforderlich. Für eine Abklingkurve wird das Y-90-Messpräparat mit einem Proportionalzählrohr mit einer Zeitdauer von jeweils 120 Minuten beispielsweise elfmal gemessen. Die Abklingkurve wird mit dem Verfahren der linearen Entfaltung dahingehend untersucht, ob die ermittelten Nettozählraten ausschließlich auf Y-90 zurückgehen oder ob zusätzliche Beiträge anderer Radionuklide vorliegen. Kurzlebige Radionuklide führen dabei zu höheren Bruttozählraten zu Beginn der Abklingkurve, längerlebige verändern den Verlauf der gesamten Abklingkurve. Störnuklide sind beispielsweise kurzlebige

Radon-Zerfallsprodukte, Ac-228 mit einer Halbwertszeit von sechs Stunden oder Th-234 mit einer Halbwertszeit von 24 Tagen. Die Abbildung C6 im Anhang C zeigt die Veränderung der angepassten Y-90-Abklingkurve bei Vorliegen verschiedener Störnukliden.

Das Modell der Auswertung wird in Gleichung (31) gezeigt. Darin setzt sich die gemessene Nettozählrate $R_{n,i}$ aus der Summe der Beiträge von Y-90 und einem Störnuklid r zusammen, dessen Halbwertszeit im Verhältnis zur Halbwertszeit des Y-90 groß ist:

$$R_{n,i} = R_{Y-90,i} + R_{r,i} \quad \text{mit} \quad i = 1, \dots, 11 \quad (31)$$

In Gleichung (32) werden die Zählratenbeiträge durch die Y-90-Zählrate R_{Y-90}^0 sowie die Zählrate des Störnuklids R_r^0 zum Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung ausgedrückt:

$$\begin{aligned} R_{n,i} &= R_{Y-90}^0 \cdot \left\{ e^{-\lambda_{Y-90} \cdot (t_Y + t_i)} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_m})}{\lambda_{Y-90} \cdot t_m} \right\} + \\ &+ R_r^0 \cdot \left\{ e^{-\lambda_r \cdot (t_Y + t_i)} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m})}{\lambda_r \cdot t_m} \right\} = \\ &= R_{Y-90}^0 \cdot f_{Y-90,i} + R_r^0 \cdot f_{r,i} \end{aligned} \quad (32)$$

In den Gleichungen (31) und (32) bedeuten:

- $f_{r,i}$ Abklingfaktor für das Störnuklid r zum Zeitpunkt der i -ten Messung;
- $f_{Y-90,i}$ Abklingfaktor für Y-90 zum Zeitpunkt der i -ten Messung;
- $R_{n,i}$ Nettozählrate zum Zeitpunkt der i -ten Messung, in s^{-1} ;
- $R_{Y-90,i}$ Zählrate des Y-90 zum Zeitpunkt der i -ten Messung, in s^{-1} ;
- $R_{r,i}$ Zählrate des unbekanntes Radionuklids r zum Zeitpunkt der i -ten Messung, in s^{-1} ;
- R_r^0 Zählrate des unbekanntes Radionuklids r zum Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung;
- R_{Y-90}^0 Zählrate des Y-90 zum Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung;
- t_Y Zeitdauer zwischen der Sr-/Y-Trennung und dem Start der ersten Messung, in s;
- t_i Zeitdauer zwischen dem Start der ersten und i -ten Messung, $i = 1 \dots 11$, in s;
- t_m Messdauer, in s;
- λ_r Zerfallskonstante des Störnuklids r , in s^{-1} ;
- λ_{Y-90} Zerfallskonstante von Y-90, in s^{-1} .

Gleichung (32) kann auch als Matrixgleichung aufgestellt werden, deren allgemeine Form für k Messungen durch Gleichung (33) dargestellt wird:

$$\begin{pmatrix} R_{n,1} \\ R_{n,2} \\ \vdots \\ R_{n,k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{Y-90,1} & f_{r,1} \\ f_{Y-90,2} & f_{r,2} \\ \vdots & \vdots \\ f_{Y-90,k} & f_{r,k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{Y-90}^0 \\ R_r^0 \end{pmatrix} \quad \text{entsprechend} \quad \mathbf{x} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{y} \quad (33)$$

Die Auswertung der Gleichung (33) mit Hilfe des Verfahrens der linearen Entfaltung erfolgt nach den in Tabelle 3 zusammengestellten Gleichungen. Mit dem daraus erhaltenen Wert für R_{Y-90}^0 wird die Sr-90-Aktivität zum Zeitpunkt der Probeentnahme nach Gleichung (34) berechnet:

$$A_{Sr-90} = R_{Y-90}^0 \cdot \frac{e^{\lambda_{Sr-90} \cdot t_p}}{\varepsilon_{Y-90} \cdot \eta_Y \cdot \eta_{Sr}} \quad (34)$$

Dabei bedeuten:

- A_{Sr-90} Sr-90-Aktivität in der Probe, bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme, in Bq;
- t_p Zeitdifferenz zwischen Probeentnahme und Sr-/Y-Trennung, in s;
- ε_{Y-90} Nachweiswahrscheinlichkeit für Y-90, in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- η_{Sr} chemische Ausbeute für Strontium;
- η_Y chemische Ausbeute für Yttrium;
- λ_{Sr-90} Zerfallskonstante von Sr-90, in s^{-1} .

Durch Erweiterung der Gleichung (34) um eine Massen- oder Volumenangabe kann die spezifische Aktivität bzw. die Aktivitätskonzentration berechnet werden. Konkrete Anwendungsfälle sind die Verfahren G-Sr-90-FISCH-01 und D-Sr-90-MWASS-01.

In Abbildung 1 wird die gemessene Abklingkurve der Zählraten $R_{n,i}$ mit den angepassten Abklingkurven von Y-90 und dem Störnuklid R_r gezeigt. Die Halbwertszeit des Störnuklids r wurde mit 10^{12} s so groß gewählt, dass die zugehörige Zählrate in dem betrachteten Zeitausschnitt als konstant anzusehen ist. Der Beitrag von R_r mit $0,00144 \text{ s}^{-1}$ entspricht etwa 77 % der Nulleffektzählrate. Er ist als signifikant zu betrachten, da der Wert von R_r größer als seine Erkennungsgrenze von $0,00108 \text{ s}^{-1}$ ist.

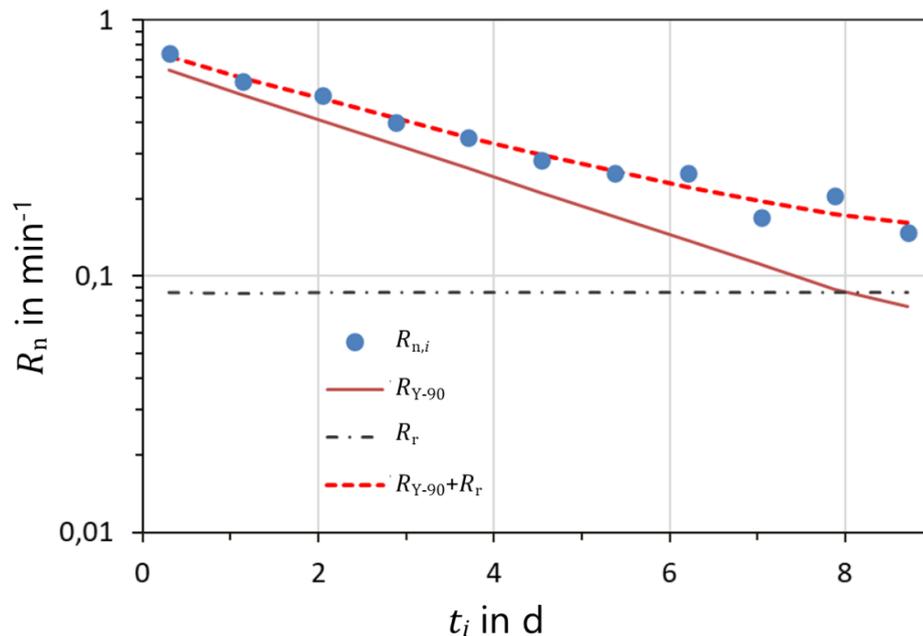
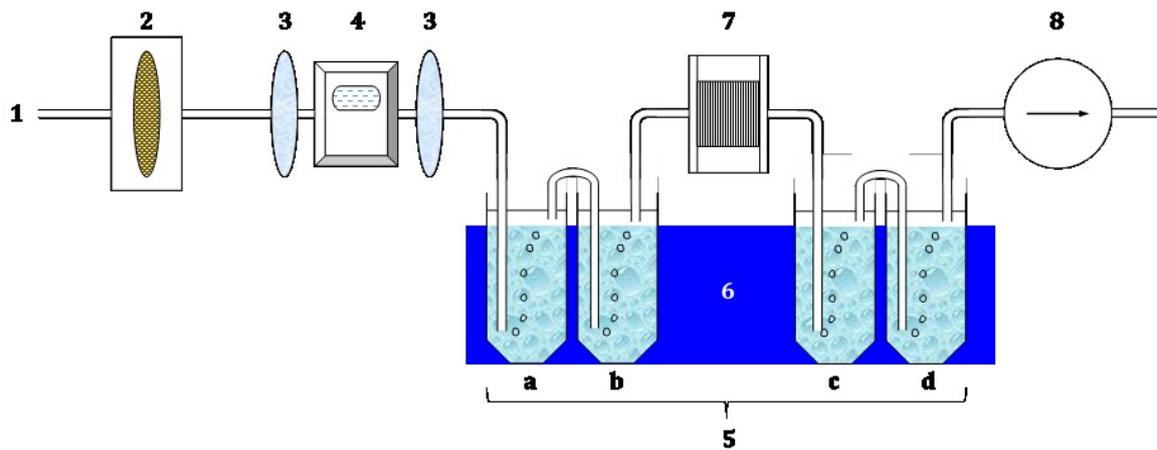


Abb. 1: Beispiel einer gemessenen Abklingkurve, $R_{n,i}$, mit angepassten Kurven der Zählratenbeiträge R_{Y-90} und R_r und ihrer Summenkurve in halblogarithmischer Darstellung

3.4 Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium in Luft nach Probeentnahme mit Gaswaschflaschen

Tritium kommt in Luft als Wasserdampf oder gebunden in anderen chemischen Verbindungen vor; diese beiden Komponenten werden üblicherweise als HTO und HT bezeichnet. Eine Möglichkeit, die Aktivitätskonzentration von Tritium in Luft zu bestimmen, besteht in der Sammlung tritiumhaltiger Verbindungen in hintereinander geschalteten Gaswaschflaschen, die Wasser als Sammelmedium mit einer möglichst niedrigen, genau bekannten Tritiumaktivität enthalten [6]. Die Aktivitätsbestimmungen erfolgen mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (LSC).

In Abbildung 2 wird der Aufbau der Sammeleinrichtung gezeigt. Der in der Luft enthaltene Wasserdampf (HTO) wird in den Gaswaschflaschen a und b der Sammeleinrichtung durch Isotopenaustausch mit dem Sammelmedium absorbiert. Die in der Luft verbliebenen tritiumhaltigen Verbindungen (HT) werden anschließend in einem Konversionsofen mit Platin oder Palladium als Katalysator zu Wasserdampf oxidiert, der in den Gaswaschflaschen c und d absorbiert wird. Der Isotopenaustausch von HTO in den Gaswaschflaschen a und b erfolgt nicht vollständig, so dass ein Anteil des HTO auch in die Gaswaschflaschen c und d gelangt. Dieser Anteil muss bei der Berechnung der Aktivitätskonzentration von Tritium als HT berücksichtigt werden.



- 1 Luftzufuhr
- 2 Schwebstofffilter
- 3 ggf. zusätzliches hydrophobes Filter
- 4 Durchflussmessgerät
- 5 Gaswaschflaschen (a, b, c, d) mit dem Sammelmedium „Wasser“
- 6 Kühleinheit
- 7 Konversionsofen mit Katalysator, z. B. Platin oder Palladium
- 8 Pumpe

Abb. 2: Sammeleinrichtung für tritiumhaltige Verbindungen aus der Luft [6]

Für die Berechnung der HTO- bzw. HT-Aktivitätskonzentrationen in Luft werden die in den vier Gaswaschflaschen ermittelten Aktivitäten verwendet. Damit liegt ein Gleichungssystem von vier Gleichungen und zwei Unbekannten vor. Dieses Gleichungssystem wird mit Hilfe des Verfahrens der linearen Entfaltung gelöst und die Vorgehensweise zur Erstellung der erforderlichen Matrixgleichung erläutert.

3.4.1 Verteilung der Aktivitäten von HTO und HT auf die Bereiche der Sammeleinrichtung

Die Verteilung der HTO- und HT-Aktivitäten in den verschiedenen Bereichen der Sammeleinrichtung, d. h. beginnend in der Luft vor der Gaswaschflasche a bis zur Luft nach der Gaswaschflasche d, ist für die Aufstellung eines Gleichungssystems relevant. Dabei gilt für die Aktivitätsbilanz: Die Aktivität nach der Gaswaschflasche i mit $i = a, b, c, d$ ist die Summe der Aktivitäten ($A_{W,i} + A_{L,i}$); sie ist gleich der Aktivität, die ihr aus der Luft bzw. vorgeschalteten Gaswaschflasche zugeführt wird. In Tabelle 6 sind die Verteilungen für die Wasser- und Luftphasen in den betrachteten Bereichen formuliert.

Tab. 6: Aktivitätsbilanz von HTO und HT in der Sammeleinrichtung

Bereich	Aktivität im Luftstrom	Aktivität im Sammelmedium
Luftstrom vor a	$A_L = A_{\text{HTO}} + A_{\text{HT}}$	
vor katalytischer Konversion¹		
Sammelmedium a		$A_{\text{W,a}} = A_{\text{HTO}} \cdot \varepsilon_{\text{W}}$ (35)
Luftstrom nach a	$A = A_{\text{HTO}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}}) + A_{\text{HT}}$	
Sammelmedium b		$A_{\text{W,b}} = A \cdot \varepsilon_{\text{W}} = A_{\text{HTO}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}}) \cdot \varepsilon_{\text{W}}$ (36)
Luftstrom nach b vor Katalysator	$A = A \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}}) + A_{\text{HT}} = A_{\text{HTO}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})^2 + A_{\text{HT}}$	
nach katalytischer Konversion²		
Luftstrom nach b nach Katalysator	$A = A_{\text{HTO}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})^2 + A_{\text{HT}} \cdot \varepsilon_{\text{Ox}}$	
Sammelmedium c		$A_{\text{W,c}} = A \cdot \varepsilon_{\text{W}} = [A_{\text{HTO}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})^2 + A_{\text{HT}} \cdot \varepsilon_{\text{Ox}}] \cdot \varepsilon_{\text{W}}$ (37)
Luftstrom nach c	$A = [A_{\text{HTO}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})^2 + A_{\text{HT}} \cdot \varepsilon_{\text{Ox}}] \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}}) = A_{\text{HTO}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})^3 + A_{\text{HT}} \cdot \varepsilon_{\text{Ox}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})$	
Sammelmedium d		$A_{\text{W,d}} = A \cdot \varepsilon_{\text{W}} = [A_{\text{HTO}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})^3 + A_{\text{HT}} \cdot \varepsilon_{\text{Ox}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})] \cdot \varepsilon_{\text{W}}$ (38)
Luftstrom nach d	$A = [A_{\text{HTO}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})^3 + A_{\text{HT}} \cdot \varepsilon_{\text{Ox}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})] \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}}) = A_{\text{HTO}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})^4 + A_{\text{HT}} \cdot \varepsilon_{\text{Ox}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{W}})^2$	

¹ Bei der Betrachtung der Gaswaschflaschen a und b bleibt die HT-Komponente unberücksichtigt, da diese Verbindungen vom Sammelmedium nicht absorbiert werden.

² In der Luft mitgeführtes HTO muss bei den Gaswaschflaschen c und d berücksichtigt werden.

Dabei bedeuten:

A_{HTO} Aktivität von tritiiertem Wasserdampf (HTO) im Luftstrom, in Bq;

A_{HT} Aktivität von anderen tritiumhaltigen Verbindungen (HT) im Luftstrom, in Bq;

$A_{\text{L},i}$ Aktivität von Tritium im Luftstrom direkt nach der Gaswaschflasche i mit $i = a, b, c, d$, in Bq;

$A_{\text{W},i}$ Aktivität von HTO im Sammelmedium der Gaswaschflasche i , in Bq;

A_{L} Gesamtaktivität von Tritium in der beprobten Luft, in Bq;

ε_{Ox} Oxidationsvermögen des Katalysators;

ε_{W} Isotopenaustauschkapazität des Sammelmediums.

Anmerkung:

Die Isotopenaustauschkapazität des Sammelmediums ist bei gleichen Bedingungen für alle Gaswaschflaschen identisch. Die Isotopenaustauschkapazität selbst hängt von verschiedenen Faktoren ab, beispielsweise vom Sammelzeitraum, vom Luftdurchsatz, von der Durchperlung und vom Volumen des Sammelmediums sowie von Temperatur und relativer Luftfeuchte der beprobten Luft. In der Literatur [7] wird

beschrieben, wie die Isotopenaustauschkapazität des Sammelmediums „Wasser“ experimentell ermittelt wird.

3.4.2 Ermittlung der HTO-Aktivitäten in den einzelnen Gaswaschflaschen

Vor der Bestimmung der HTO-Aktivitäten in den Gaswaschflaschen i mit einem LSC müssen die nach der Probeentnahme vorliegenden Volumina der Sammelmedien $V_{W,i}$ ermittelt werden.

Die HTO-Aktivitäten in den LSC-Messpräparaten werden nach Gleichung (39) berechnet:

$$A_{\text{LSC},i} = \frac{R_{b,i} - R_0}{\varepsilon_{\text{LSC}}} = \frac{R_{n,i}}{\varepsilon_{\text{LSC}}} \quad (39)$$

Nach Gleichung (40) werden die HTO-Aktivitätskonzentrationen in den Sammelmedien der Gaswaschflaschen i berechnet:

$$c_{W,i} = \frac{A_{\text{LSC},i}}{V_{\text{aq},i}} = \frac{R_{n,i}}{\varepsilon_{\text{LSC}} \cdot V_{\text{aq},i}} \quad (40)$$

Die HTO-Aktivitäten in den Sammelmedien der Gaswaschflaschen i betragen nach Gleichung (41):

$$A_{W,i} = c_{W,i} \cdot V_{W,i} \quad (41)$$

In den Gleichungen (39) bis (41) bedeuten:

$A_{\text{LSC},i}$ HTO-Aktivität im LSC-Messpräparat der Gaswaschflasche i , in Bq;

$c_{W,i}$ HTO-Aktivitätskonzentration im Sammelmedium der Gaswaschflasche i , in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;

$R_{b,i}$ Bruttozählrate von Tritium für die Gaswaschflasche i , in s^{-1} ;

$R_{n,i}$ Nettozählrate von Tritium für die Gaswaschflasche i , in s^{-1} ;

R_0 Nulleffektzählrate, in s^{-1} ;

$V_{\text{aq},i}$ Aliquot des Sammelmediums der Gaswaschflasche i , in l;

$V_{W,i}$ Volumen des Sammelmediums der Gaswaschflasche i nach der Probeentnahme, in l;

ε_{LSC} Nachweisvermögen des LSC.

3.4.3 Aufstellung des Gleichungssystems für die lineare Entfaltung

Zur Aufstellung des Gleichungssystems für die lineare Entfaltung werden die Gleichungen (35) bis (38), d. h. die Gleichungen für die HTO-Aktivitäten in den Gaswaschflaschen, in Gleichung (41) eingesetzt und das Ergebnis für jede Gaswaschflasche nach der Aktivitätskonzentration $c_{W,i}$ umgestellt (siehe Tabelle 7).

Tab. 7: Gleichungen für die HTO-Aktivitätskonzentrationen $c_{W,i}$ in den Sammelmedien der Gaswaschflaschen i

Gaswaschflasche	Aktivitätskonzentration
a	$c_{W,a} = A_{\text{HTO}} \cdot \frac{\varepsilon_W}{V_{W,a}}$ (42)
b	$c_{W,b} = A_{\text{HTO}} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_W) \cdot \varepsilon_W}{V_{W,b}}$ (43)
c	$c_{W,c} = A_{\text{HTO}} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_W)^2 \cdot \varepsilon_W}{V_{W,c}} + A_{\text{HT}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{Ox}} \cdot \varepsilon_W}{V_{W,c}}$ (44)
d	$c_{W,d} = A_{\text{HTO}} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_W)^3 \cdot \varepsilon_W}{V_{W,d}} + A_{\text{HT}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{Ox}} \cdot (1 - \varepsilon_W) \cdot \varepsilon_W}{V_{W,d}}$ (45)

Die Aktivitäten A_{HTO} bzw. A_{HT} in der beprobten Luft werden mit den Gleichungen **Fehler!** **Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** (46) und (47) berechnet:

$$A_{\text{HTO}} = c_{\text{HTO}} \cdot V_L \quad (46)$$

$$A_{\text{HT}} = c_{\text{HT}} \cdot V_L \quad (47)$$

Diese beiden Gleichungen werden in einem zweiten Schritt mit den Gleichungen (42) bis (45) sowie der Gleichung (40) kombiniert, um die HTO- und HT-Aktivitätskonzentrationen c_{HTO} und c_{HT} in der beprobten Luft mit den aus den LSC-Messungen erhaltenen Nettozählraten $R_{n,i}$ in Relation zu setzen. In Tabelle 8 sind die resultierenden Gleichungen gelistet.

Tab. 8: Gleichungen für die HTO- bzw. HT-Aktivitätskonzentrationen in der beprobten Luft in Relation zu den Nettozählraten der LSC-Messpräparate

Gaswaschflasche	Relation zwischen Nettozählraten und Aktivitätskonzentrationen
a	$R_{n,a} = c_{\text{HTO}} \cdot \frac{V_L \cdot V_{\text{aq},a}}{V_{W,a}} \cdot \varepsilon_{\text{LSC}}$ (48)
b	$R_{n,b} = c_{\text{HTO}} \cdot \frac{V_L \cdot V_{\text{aq},b}}{V_{W,b}} \cdot (1 - \varepsilon_W) \cdot \varepsilon_W \cdot \varepsilon_{\text{LSC}}$ (49)
c	$R_{n,c} = c_{\text{HTO}} \cdot \frac{V_L \cdot V_{\text{aq},c}}{V_{W,c}} \cdot (1 - \varepsilon_W)^2 \cdot \varepsilon_W \cdot \varepsilon_{\text{LSC}} +$ $+ c_{\text{HT}} \cdot \frac{V_L \cdot V_{\text{aq},c}}{V_{W,c}} \cdot \varepsilon_{\text{Ox}} \cdot \varepsilon_W \cdot \varepsilon_{\text{LSC}}$ (50)
d	$R_{n,d} = c_{\text{HTO}} \cdot \frac{V_L \cdot V_{\text{aq},d}}{V_{W,d}} \cdot (1 - \varepsilon_W)^3 \cdot \varepsilon_W \cdot \varepsilon_{\text{LSC}} +$ $+ c_{\text{HT}} \cdot \frac{V_L \cdot V_{\text{aq},d}}{V_{W,d}} \cdot \varepsilon_{\text{Ox}} \cdot (1 - \varepsilon_W) \cdot \varepsilon_W \cdot \varepsilon_{\text{LSC}}$ (51)

Die in den Gleichungen (48) bis (51) für die Quantifizierung der HTO- bzw. HT-Aktivitätskonzentrationen c_{HTO} und c_{HT} erforderlichen zusätzlichen Größen können als Funktionen $g_i(\varepsilon_j, V_k)$ bzw. $h_i(\varepsilon_j, V_k)$ ausgedrückt werden. Die Beziehung zwischen den HTO- bzw. HT-Aktivitätskonzentrationen in der beprobten Luft und den Nettozählraten lautet damit in allgemeiner Form

$$R_{n,i} = c_{\text{HTO}} \cdot g_i(\varepsilon_j, V_k) + c_{\text{HT}} \cdot h_i(\varepsilon_j, V_k) \quad (52)$$

oder in Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} R_{n,a} \\ R_{n,b} \\ R_{n,c} \\ R_{n,d} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_a & 0 \\ g_b & 0 \\ g_c & h_c \\ g_d & h_d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\text{HTO}} \\ c_{\text{HT}} \end{pmatrix} \quad (53)$$

3.4.4 Bewertung für die Praxis

Das Gleichungssystem kann sowohl in allgemeiner Form als auch in Matrixschreibweise zur gleichzeitigen Ermittlung der HTO- und HT-Aktivitätskonzentration in der beprobten Luft durch Anwendung der linearen Entfaltung (least-squares-Verfahren) verwendet werden. Dies schließt die Berechnung der Kovarianzmatrix der beiden Unbekannten mit ein.

Für die Praxis gelten folgende Randbedingungen:

- Für die Berechnung der HTO-Aktivitätskonzentration c_{HTO} in der beprobten Luft wird ausschließlich Zeile 1 des Gleichungssystems verwendet.
- Für die Berechnung der HT-Aktivitätskonzentration c_{HT} in der beprobten Luft ist Zeile 3 des Gleichungssystems ausschlaggebend.
- Die Zeilen 2 und 4 dienen der Kontrolle der Qualität des Isotopenaustauschs in den Gaswaschflaschen a und c, d. h. ob $c_{\text{W},a} \gg c_{\text{W},b}$ bzw. $c_{\text{W},c} \gg c_{\text{W},d}$ ist.
- Zeile 2 ist für die Berechnung der HT-Aktivitätskonzentration wichtig, da der HTO-Anteil in der Gaswaschflasche c bei der Bestimmung der HT-Aktivitätskonzentration berücksichtigt werden muss, wenn gilt: $c_{\text{W},b} \geq c_{\text{W},b}^*$.

Werden nur zwei Gaswaschflaschen, d. h. eine vor und eine nach dem Konversionsofen, für die Sammlung eingesetzt, können die Aktivitätskonzentrationen c_{HTO} und c_{HT} ebenfalls mit linearer Entfaltung simultan berechnet werden. Die hierfür benötigten Gleichungen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tab. 9: Gleichungen für die HTO- bzw. HT-Aktivitätskonzentrationen c_{HTO} und c_{HT} in der beprobten Luft, in Relation zu den Nettozählraten $R_{n,i}$ der LSC-Messpräparate bei Verwendung von zwei Gaswaschflaschen

Gaswaschflasche	Relation zwischen Nettozählraten und Aktivitätskonzentrationen
a	$R_{n,a} = c_{\text{HTO}} \cdot \frac{V_L \cdot V_{\text{aq},a}}{V_{W,a}} \cdot \varepsilon_{\text{LSC}} \quad (54)$
b	$R_{n,b} = c_{\text{HTO}} \cdot \frac{V_L \cdot V_{\text{aq},b}}{V_{W,b}} \cdot (1 - \varepsilon_W) \cdot \varepsilon_W \cdot \varepsilon_{\text{LSC}} +$ $+ c_{\text{HT}} \cdot \frac{V_L \cdot V_{\text{aq},b}}{V_{W,b}} \cdot \varepsilon_{\text{Ox}} \cdot \varepsilon_W \cdot \varepsilon_{\text{LSC}} \quad (55)$

3.5 Verwendung einer Kalibrierkurve

Kann der Wert einer für die Auswertung benötigten Eingangsgröße, z. B. die Nachweiswahrscheinlichkeit, nicht direkt gemessen werden, besteht oft die Möglichkeit, diese Eingangsgröße in Abhängigkeit von einer weiteren Eingangsgröße, beispielsweise einer Massenbelegungsichte aus einer Kalibrierkurve, zu bestimmen. Die Ermittlung dieser Kalibrierkurve stellt einen weiteren Anwendungsfall des Verfahrens der linearen Entfaltung dar. Mathematisch wird dieser Sachverhalt, wie folgt, ausgedrückt.

Der Wert einer zur Auswertung der Ergebnisgröße benötigten Eingangsgröße $X_{k,0}$ hängt von einer weiteren Eingangsgröße $Z_{k,0}$ ab. Für eine Reihe experimentell vorgegebener Werte z_i werden Werte von $X_i = X_i(z_i)$ gemessen, die zusammen eine Tabelle (z_i, X_i) bilden.

Anmerkung

Im oben genannten Beispiel ist X_i die Nachweiswahrscheinlichkeit und z_i ein Wert für die Massenbelegung des Messpräparats.

Wenn der für eine gegebene Auswertung benötigte zu $X_{k,0}$ gehörende Wert $z_{k,0}$ zwischen zwei gemessenen Werten der Folge der z_i -Werte liegt, kann er nicht direkt abgelesen werden. Um dafür einen Wert für $X_{k,0}$ zu bestimmen, wird angenommen, dass die Folge der mit oder ohne Messunsicherheiten $u(X_i(z_i))$ behafteten Messpunkte (z_i, X_i) durch ein Polynom approximiert werden kann; in der Regel ist dafür ein Polynom ersten bis dritten Grades ausreichend. Mit den Polynomkoeffizienten a_i lautet die Kalibrierkurve:

$$X(z) = a_1 + a_2 \cdot z + a_3 \cdot z^2 + a_4 \cdot z^3 \quad (56)$$

Gleichung (56) in Matrix-Schreibweise ausgedrückt, ist in Gleichung (57) gezeigt:

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{a}$$

$$\text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & z_1 & z_1^2 & z_1^3 \\ 1 & z_2 & z_2^2 & z_2^3 \\ 1 & z_3 & z_3^2 & z_3^3 \\ 1 & z_4 & z_4^2 & z_4^3 \\ 1 & z_5 & z_5^2 & z_5^3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} \quad (57)$$

Die Elemente $A_{i,j}$ der Ansprechmatrix \mathbf{A} bestehen aus den partiellen Ableitungen $\partial X_i / \partial a_j$. Gesucht sind hierin die Polynomkoeffizienten a_i . Diese werden mit Hilfe der linearen Entfaltung unter der Annahme berechnet, dass Unsicherheiten zu den einzelnen Werten X_i nicht ermittelt wurden, siehe Tabelle 3 Zeilen 3 und 4. Dies bedeutet, dass die Unsicherheiten der Koeffizienten a_i allein aus der Streuung der Werte X_i um das angepasste Polynom herum folgen.

Die in Tabelle 3 Zeilen 3 und 4 genannten Gleichungen auf den vorliegenden Fall übertragen lauten:

$$\mathbf{U}_a = (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{U}_X^{-1} \cdot \mathbf{A})^{-1} \quad (58)$$

und

$$\mathbf{a} = \mathbf{U}_a \cdot \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{U}_x^{-1} \cdot \mathbf{X} \quad (59)$$

Die Annahme, dass die Werte X_i keine Unsicherheiten tragen, bedeutet, dass die Matrix \mathbf{U}_X eine Einheitsmatrix ist. Diese Bedingung führt zu einer ungewichteten linearen Entfaltung, so dass sich die Gleichungen verkürzen zu:

$$\mathbf{U}_a = (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A})^{-1} \quad (60)$$

$$\mathbf{a} = \mathbf{U}_a \cdot \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{X} \quad (61)$$

Analog zur Gleichung (56) werden für $z_{k,0}$ der Wert von $X_{k,0}$ und dessen Varianz nach den Gleichungen (62) und (63) berechnet.

$$X_{k,0}(z_{k,0}) = a_1 + a_2 \cdot z_{k,0} + a_3 \cdot z_{k,0}^2 + a_4 \cdot z_{k,0}^3 \quad (62)$$

$$u^2(X_{k,0}) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial X_{k,0}}{\partial a_i} \right)^2 \cdot u^2(a_i) + 2 \cdot \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \frac{\partial X_{k,0}}{\partial a_i} \cdot \frac{\partial X_{k,0}}{\partial a_j} \cdot u(a_i, a_j) \quad (63)$$

bzw.

$$u^2(X_{k,0}) = \sum_{i=1}^m (z_{k,0}^{i-1})^2 u^2(a_i) + 2 \cdot \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m z_{k,0}^{i-1} \cdot z_{k,0}^{j-1} u(a_i, a_j)$$

Damit sind die Werte $X_{k,0}$ und $u(X_{k,0})$, die für die Auswertung des primären Modells benötigt werden, bekannt.

3.6 Fitten von Linien in der Gamma- und Alphaspektrometrie

In der Gamma- und Alphaspektrometrie ist die korrekte Bestimmung der Linienform und somit der Nettoimpulsanzahl N_n einer Linie von zentraler Bedeutung.

3.6.1 Bedeutung der Linienformen für das Anpassungsverfahren

Zur Korrektur von Einflüssen störender Radionuklide, Detektoreffekten oder Eigenschaften des Messpräparates werden softwareseitig analytische Funktionen an die Linienform in den betrachteten Energiebereichen des Impulshöhenspektrums (en. *regions of interest*, ROI) angepasst.

In der Gammaskpektrometrie werden die Linienformen entweder durch reine Gaußfunktionen oder durch mit einem linksseitigen Tailing modifizierte Gaußfunktionen beschrieben. Die Linienformen werden von einem durch die Strahlung bedingten Untergrund, der sich aus zwei Anteilen zusammensetzt, überlagert:

- dem Compton-Untergrund, ein mit der Energie bzw. der Kanalnummer langsam veränderlicher Untergrund, der sich in der Regel durch die Funktion eines Polynoms mit zwei, drei oder vier Koeffizienten beschreiben lässt;
- einem zusätzlichen Untergrund jeweils unter den Linien in Form einer linksseitigen Stufenfunktion.

Die dafür verwendeten analytischen Funktionen weisen die nicht-linearen Parameter „Höhe der Stufenfunktion“, „Tailing“ und „Linienbreite“ auf, deren Energieabhängigkeit sich durch vorab durchgeführte Kalibriermessungen relativ genau bestimmen lässt. Für ausgesuchte ungestörte Gammalinien können die durch Kalibrierung erhaltenen nicht-linearen Parameter festgelegt werden. Dadurch kann die Anpassung der Summe der Funktionsbeiträge an den betrachteten Energiebereich des Impulshöhenspektrums schon in guter Näherung mit dem Verfahren der linearen Entfaltung erfolgen.

Für eine detailliertere Beschreibung dieser Funktionen wird auf das Allgemeine Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen [2: Abschnitt 5.3.3] sowie auf die Norm [8: Anhänge B.3.2 und B.4] verwiesen.

In der Alphaspektrometrie ist die Linienform in den Impulshöhenspektren jedoch wesentlich komplexer. In diesen Spektren dominieren oft breitere Linien, die zudem stark asymmetrisch sind und einen längeren linksseitigen Tailingbereich aufweisen. Zudem können

im Impulshöhenspektrum Liniengruppen auftreten, die durch unterschiedliche und nahe beieinander liegende Energien einer Alphastrahlung emittierender Radionuklide entstehen können. Mit Verringerung des Abstands Detektor-Messpräparat steigt die Wahrscheinlichkeit, neben Alphateilchen auch Elektronen im Impulshöhenspektrum zu erfassen (Alpha-Elektron-Summation).

Für eine detailliertere Beschreibung dieser Funktionen wird auf das Allgemeine Kapitel α -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen [9: Abschnitt 1.5.2] sowie auf die Norm [8: Anhang B.7] verwiesen.

Nicht-lineare Parameter der Fitfunktion lassen sich nicht vorab kalibrieren, sie ändern sich von Messpräparat zu Messpräparat. Alphaspektren können nur mit nicht-linearen Fitverfahren wie dem Verfahren nach Levenberg-Marquardt [10, 11] ausgewertet werden.

3.6.2 Einfluss der Wahl der Chi-Quadrat-Formel

In der Gammaskpektrometrie ist wegen der im Vergleich zur Alphaspektrometrie einfachen Linienform und der Kalibrierung der nicht-linearen Parameter die Anwendung des Verfahrens der linearen Entfaltung möglich.

Zur Überprüfung der Güte der Anpassung der erhaltenen Fit-Funktion an die Messwerte wird der Chi-Quadrat-Wert verwendet. Dazu können je nach Anwendungsfall verschiedene Formeln zur Berechnung des Chi-Quadrat-Wertes genutzt werden. Die Wahl der Chi-Quadrat-Gleichung, die bei einem Anpassungsverfahren verwendet wird, kann die Güte der berechneten Nettoimpulsanzahl N_n beeinflussen, wenn im betrachteten Energiebereich der Untergrund unter einer Linie weniger als zehn Impulse pro Kanal aufweist und so zu einem systematischen Fehler (en. *bias*) führt.

Das in Gleichung (39) im Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen eingeführte Verfahren der gewichteten linearen Entfaltung [1: Abschnitt 3.2] basiert auf dem sogenannten „Neyman-Chi-Quadrat (WLS)“-Ausdruck χ_N^2 , der in der folgenden Gleichung (64) aufgeführt wird [12].

$$\chi_N^2 = \sum_j \frac{[x_j - f(j; \mathbf{a})]^2}{u^2(x_j)} \quad (64)$$

Dabei bedeuten:

- j Kanalnummer;
- x_j Impulsanzahl im Kanal j ;
- \mathbf{a} Vektor der Fitparameter;
- $f(j; \mathbf{a})$ Wert der Anpassungsfunktion für den Kanal j .

Hierbei wird angenommen, dass $u^2(x_j)$ der Wert $U_{x,j,j}$ der diagonalen Unsicherheitsmatrix \mathbf{U}_x der Impulsanzahlen ist. Die Verwendung von Gleichung (64) führt zu den Gleichungen (58) und (59). Diese Chi-Quadrat-Formel kann bei Impulsanzahlen von weniger als zehn Impulsen pro Kanal zu einem systematischen Fehler im Ergebnis für die aus den Fitparametern \mathbf{a} ableitbare Fläche führen.

Zur Reduktion des systematischen Fehlers kann der sogenannte „Pearson-Chi-Quadrat (PLSQ)“-Ausdruck χ_p^2 herangezogen werden, der in Gleichung (65) wie folgt definiert ist:

$$\chi_p^2 = \sum_j \frac{[x_j - f(j; \mathbf{a})]^2}{\tilde{u}^2(f(j; \mathbf{a}))} = \sum_j \frac{[x_j - f(j; \mathbf{a})]^2}{f(j; \mathbf{a})} \quad (65)$$

Da der Funktionswert $f(j; \mathbf{a})$ sowohl im Zähler als auch im Nenner auftritt, ist zur Minimierung dieses Chi-Quadrat-Ausdrucks ein iteratives Vorgehen erforderlich. Die Iteration lässt sich in der zu den Gleichungen (58) und (59) analogen Schreibweise ausführen, wobei die Indices (m) und $(m - 1)$ aufeinander folgende Iterationsschritte ($m = 0, 1, 2, 3$) bezeichnen:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{(m)} &= \mathbf{U}_{\mathbf{a},(m)} \cdot \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{U}_{x,(m-1)}^{-1} \cdot \mathbf{x} \\ \mathbf{U}_{\mathbf{a},(m)} &= (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{U}_{x,(m-1)}^{-1} \cdot \mathbf{A})^{-1} \end{aligned} \quad (66)$$

Für die Diagonalelemente von $\mathbf{U}_{x,(m)}$ wird im ersten Iterationsschritt ($m = 0$) für das Quadrat der Unsicherheit der Wert x_j verwendet, in den folgenden Iterationsschritten ($m > 0$) hingegen der Wert $f(j; \mathbf{a})$.

Anmerkung:

Für den Fall der nicht-linearen Entfaltung, beispielsweise in der Alphaspektrometrie beim Vorliegen von kleinen Impulsanzahlen, kann alternativ das sogenannte „Poisson Maximum Likelihood Estimation“-Verfahren (Poisson MLE, PMLE) zur Verringerung des systematischen Fehlers der gefitteten Funktion verwendet werden [13]. Es eignet sich zur Überprüfung der Güte der Anpassung der nach Levenberg-Marquardt erhaltenen Fit-Funktion. Der dazugehörige Chi-Quadrat-Ausdruck lautet:

$$\chi_\lambda^2 = 2 \cdot \left\{ \sum_j [f(j; \mathbf{a}) - x_j] - \sum_{j;x_j \neq 0} x_j \cdot \ln \left[\frac{f(j; \mathbf{a})}{x_j} \right] \right\} \quad (67)$$

3.6.3 Vergleich der Fitergebnisse nach Anwendung des Neyman-bzw. Pearson-Chi-Quadrat-Fits

Für den Vergleich beider Verfahren wird im Vorfeld ein ideales Impulshöhenspektrum mit zwei gleich hohen, gaußförmigen Gammalinien auf konstant niedrigem Untergrund erzeugt. In diesem Beispiel liegen die Gammalinien bei Kanal 30 bzw. Kanal 90, haben mit σ bei 5,1 Kanälen einen identischen Breitenparameter und weisen identische Nettoim-

pulsanzahlen von 150 Impulsen auf; für den konstanten Untergrund werden vier Impulse pro Kanal angenommen. Die Fitfunktion hat also sechs Parameter:

$$\begin{array}{ll} a_1 = 4 \text{ Impulse pro Kanal;} & a_4 = 5,1 \text{ Kanäle;} \\ a_2 = 150 \text{ Impulse;} & a_5 = 150 \text{ Impulse;} \\ a_3 = \text{Kanal 30;} & a_6 = \text{Kanal 90.} \end{array}$$

Diese Parameter werden als wahre Werte vorgegeben und dienen zur Simulation von 400 Impulshöhenspektren, deren „wahre“ Kanalinhalt als poissonverteilte Werte statistisch verrauscht werden; sie entsprechen damit 400 gemessenen Impulshöhenspektren.

Bei der linearen Entfaltung der beiden Datensätze aus jeweils 400 Impulshöhenspektren werden die vorgegebenen, nicht-linearen Parameter a_3 , a_4 und a_6 festgehalten; ein Datensatz wird mit Neyman-Chi-Quadrat und ein Datensatz wird mit Pearson-Chi-Quadrat entsprechend der Gleichungen (64) und (65) gefittet. Abbildung 3 zeigt das vorgegebene ideale Impulshöhenspektrum (rot gestrichelt), das gemittelte verrauschte Impulshöhenspektrum (schwarz), die Ergebnisse der beiden Fitverfahren (lila und grün).

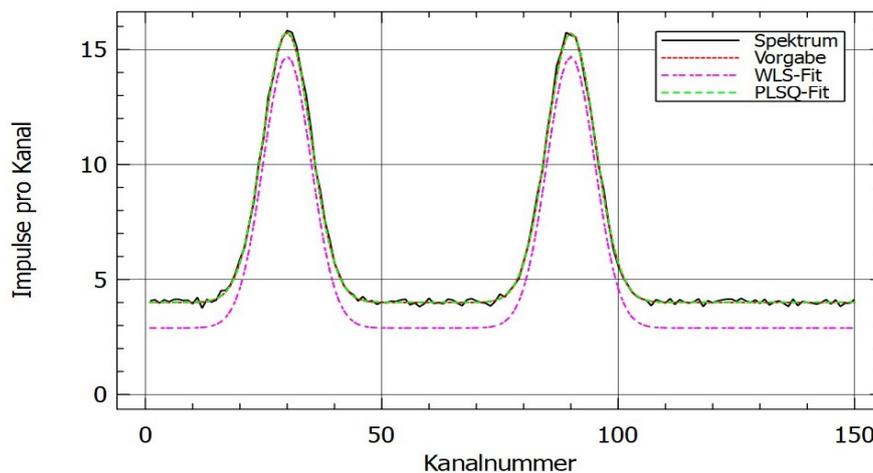


Abb. 3: Darstellung des vorgegebenen idealen Impulshöhenspektrum (Vorgabe, rot gestrichelt), das über die 400 simulierten Spektren gemittelte verrauschte Impulshöhenspektrum (schwarz), die Ergebnisse der WLS- bzw. PLSQ-Fitkurven (lila und grün)

Aus den erhaltenen jeweils 400 gefitteten Werten der linearen Parameter a_1 , a_2 und a_5 werden

- ein Mittelwert $\bar{a}_{\text{Fit}}(i)$,
- eine Standardabweichung der Einzelwerte $u_{\text{Streu}}(i)$,
- ein Mittelwert $\bar{u}_{\text{Fit}}(i)$ der einzelnen von der jeweiligen Fitroutine berechneten Standardunsicherheiten ,
- die Summe der absoluten Abweichungen, d. h. Fitwert minus wahrer Wert,
- die Summe der absoluten Differenzen, $u_{\text{Streu}}(i)$ minus $\bar{u}_{\text{Fit}}(i)$,

- die Summe der absoluten Abweichungen zwischen Fitwert und wahrem Wert, und
- die Summe der absoluten Differenzen zwischen $u_{\text{Streu}}(i)$ und $\bar{u}_{\text{Fit}}(i)$

berechnet. Diese Werte dienen als gute Indikatoren für die Konsistenz der Anpassungen. Die Tabellen 10 und 11 zeigen die Ergebnisse für das Neyman-Chi-Quadrat χ_N^2 und das Pearson-Chi-Quadrat χ_P^2 . Der Vergleich zeigt, dass der systematische Fehler, die jeweils letzte Spalte in den Tabellen, bei Verwendung des χ_P^2 deutlich geringer ist. Dies betrifft vor allem die Höhe des Untergrunds (a_1), und damit die gesamte Untergrundimpulsanzahl. Für χ_P^2 ist ebenfalls eine bessere Konsistenz zwischen den gefitteten und den aus der Streuung der Einzelwerte erhaltenen Unsicherheiten festzustellen.

Tab. 10: Statistische Auswertung bei Verwendung des Neyman-Chi-Quadrats χ_N^2

Parameter i	$\bar{a}_{\text{Fit}}(i)$	$\bar{u}_{\text{Fit}}(i)$	$u_{\text{Streu}}(i)$	$\bar{a}_{\text{Fit}}(i)/a(i)$
1	2,771E+00	1,617E-01	2,195E-01	0,693
2	1,535E+02	1,507E+01	1,786E+01	1,023
5	1,541E+02	1,510E+01	1,748E+01	1,027
Summe absoluter Abweichungen	8,829	5,230		

Tab. 11: Statistische Auswertung bei Verwendung des Pearson-Chi-Quadrats χ_P^2

Parameter i	$\bar{a}_{\text{Fit}}(i)$	$\bar{u}_{\text{Fit}}(i)$	$u_{\text{Streu}}(i)$	$\bar{a}_{\text{Fit}}(i)/a(i)$
1	4,003E+00	1,929E-01	1,950E-01	1,000
2	1,493E+02	1,584E+01	1,633E+01	0,995
5	1,498E+02	1,585E+01	1,534E+01	0,999
Summe absoluter Abweichungen	0,9030	1,0020		

3.7 Gewichteter Aktivitätsmittelwert aus Linienaktivitäten mehrerer Gammalinien eines Gammastrahlers

3.7.1 Berechnung der Linienaktivitäten

Im Folgenden wird ein Anwendungsbeispiel aus der Gammaspektrometrie, vornehmlich mit hochauflösenden Germaniumdetektoren, vorgestellt. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die m ($m > 1$) Gammalinien eines Radionuklids, dessen Aktivität zu bestimmen ist, weder mit denen anderer Radionuklide noch untereinander überlagern.

Aus den Nettozählraten $R_n(E_i)$ werden alle Linienaktivitäten $A_{r,i}$ des Radionuklids r mit $i = 1, \dots, m$ nach Gleichung (68) berechnet:

$$A_{r,i} = R_n(E_i) \cdot \frac{f_{\text{att}}(E_i) \cdot f_{\text{koi}}(E_i)}{\varepsilon(E_i) \cdot p_\gamma(E_i)} \quad (68)$$

Hierin bedeuten:

- $R_n(E_i)$ Nettozählrate der Gammalinie bei der Energie E_i , in s^{-1} ;
 $\varepsilon(E_i)$ Linien-Nachweiswahrscheinlichkeit bei der Energie E_i ;
 $p_\gamma(E_i)$ Emissionsintensität der Gammalinie bei der Energie E_i ;
 $f_{\text{att}}(E_i)$ Selbstschwächungskorrektionsfaktor für die Energie E_i ;
 $f_{\text{koi}}(E_i)$ Korrektionsfaktor für Koinzidenzsummation in der Gammalinie bei der Energie E_i .

Die Standardunsicherheiten $u(A_{r,i})$ der nach Gleichung (68) berechneten Linienaktivitäten werden durch Fortpflanzung der Unsicherheiten der fünf Eingangsgrößen berechnet.

3.7.2 Berechnung des gewichteten Mittelwerts der Aktivität aus den Linienaktivitäten

Für die Berechnung des gewichteten Mittelwerts der Aktivität wird die lineare Entfaltung auf der Basis einer Matrixgleichung der Form $\mathbf{x} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{y}$ angewendet (siehe Tabelle 3, [1: Gl. (40) und Gl. (41)]).

Dazu werden die einzelnen Linienaktivitätswerte $A_{r,i}$ als Komponenten des Vektors \mathbf{x} verwendet. Die Unsicherheitsmatrix \mathbf{U}_x besteht aus den in der Diagonale stehenden Werten $u^2(A_{r,i})$. Die Ansprechmatrix $\mathbf{A} = (1, 1, \dots, 1)^T$ hat in diesem Falle nur eine Spalte, deren Elemente alle aus dem Wert 1 bestehen; \mathbf{y} reduziert sich zu einem Vektor mit nur einem einzigen Element, dem gesuchten Mittelwert der Aktivität. Die erhaltene Kovarianzmatrix \mathbf{U}_y besteht in diesem Falle nur aus der dem gewichteten Mittelwert beigeordneten Varianz.

Die Gleichungen zur Lösung lauten:

$$\mathbf{U}_y = (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{U}_x^{-1} \cdot \mathbf{A})^{-1} \quad (69)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{U}_y \cdot \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{U}_x^{-1} \cdot \mathbf{x} \quad (70)$$

Wenn keine Kovarianzen zwischen den Einzelaktivitäten bestehen, ist \mathbf{U}_x^{-1} ebenfalls diagonal mit den Elementen $u^{-2}(A_{r,i})$ in der Diagonalen.

Nachfolgend wird gezeigt, dass die Ausführung der Matrixformeln zu denselben Ausdrücken führt, die im Allgemeinen Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen [2: Abschnitt 9.8.1] aufgeführt sind.

$$\mathbf{U}_y^{-1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}^T \cdot \begin{pmatrix} u_1^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & u_1^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & u_1^{-2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = (1 \quad 1 \quad 1) \cdot \begin{pmatrix} u_1^{-2} \\ u_2^{-2} \\ u_3^{-2} \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{u_i^2} \quad (71)$$

$$\mathbf{U}_y = \frac{1}{\sum_{i=1}^3 \frac{1}{u_i^2}}$$

$$\mathbf{y} = \frac{1}{\sum_{i=1}^3 \frac{1}{u_i^2}} \cdot (1 \quad 1 \quad 1) \cdot \begin{pmatrix} u_1^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & u_1^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & u_1^{-2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \quad (72)$$

$$= \frac{1}{\sum_{i=1}^3 \frac{1}{u_i^2}} \cdot (1 \quad 1 \quad 1) \cdot \begin{pmatrix} \frac{x_1}{u_1^2} \\ \frac{x_2}{u_2^2} \\ \frac{x_3}{u_3^2} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^3 \frac{1}{u_i^2}} \sum_{i=1}^3 \frac{x_i}{u_i^2}$$

Wenn beispielsweise bei Verwendung einer gemeinsamen Kalibrierkurve Kovarianzen zwischen den Aktivitätswerten $A_{r,i}$, d. h. den x_i -Werten auftreten, werden diese an den entsprechenden Stellen der Matrix \mathbf{U}_x eingesetzt. Dann lassen sich die Ergebnisse numerisch nach den Gleichungen (69) und (70) berechnen. Die Gleichungen (71) und (72) sind dann entsprechend zu modifizieren.

Anhang A

Arbeiten mit UncertRadio – eine Kurzanleitung

A.1 Allgemeines

UncertRadio (UR) ist eine Open Source-Software zur Berechnung von Ergebnisgrößen radiometrischer Messungen und deren Standardunsicherheit nach ISO GUM [14, 15] sowie der zugehörigen charakteristischen Grenzen nach der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [3].

Mit UR lassen sich die charakteristischen Grenzen von Messungen sowohl für explizite und implizite Modelle ermitteln [1]. Es können unter anderem

- bis zu drei Ergebnisgrößen simultan berechnet,
- LSC-Messungen mit bis zu drei Messkanälen ausgewertet,
- Abkling- oder Aufbaukurven an die Messwerte von Wiederholungsmessungen angepasst werden.

Zusätzlich wird mit UR auch das zugehörige Unsicherheitsbudget ermittelt.

Das Softwarepaket bietet im Unterordner „pros“ zahlreiche praktische Beispiele aus den Messanleitungen und der Literatur in Deutsch bzw. in Englisch an. **Es wird empfohlen, diese als Ausgangspunkt für eigene Projektdateien zu nutzen.** Eine Liste und eine Kurzbeschreibung der integrierten Projekte sind im Abschnitt 3.3.1 der UR-Hilfe hinterlegt. Die zu den aktuellen Messanleitungen gehörenden Projektdateien hingegen werden auf der Internetseite der Messanleitungen des Bundes <https://www.bmu.de/WS384> bereitgestellt.

UR ist über <https://www.bmu.de/WS1518> abrufbar. Es steht eine umfangreiche Hilfe in deutscher und englischer Sprache zur Verfügung, für die Systemdialoge sind die Sprachen Deutsch, Englisch oder Französisch einstellbar.

Im Folgenden werden Funktionsweise und Bedienung von UR in der Reihenfolge der zu bearbeitenden Tabellenblätter am Beispiel des Verfahrens J-Sr-89/Sr-90-ALUFT-01 dieser Messanleitungen beschrieben. Für weitere Informationen wird auf die UR-Hilfe verwiesen.

A.2 Kurzanleitung für UR

Für die Berechnung der Ergebnisgröße ist nur die Eingabe von Bestimmungsgleichungen des Modells der Auswertung in einen Funktionsinterpreter erforderlich. Die Berechnung der Unsicherheitsfortpflanzung erfolgt programmintern; die dafür benötigten partiellen Ableitungen werden numerisch ermittelt.

A.2.1 Tabellenblatt „Verfahren“ – Startseite von UR

Wird UR aufgerufen, erscheint auf dem Bildschirm eine leere Projekt-Vorlage in Form des aktivierten Tabellenblatts „Verfahren“ (Abbildung A1).

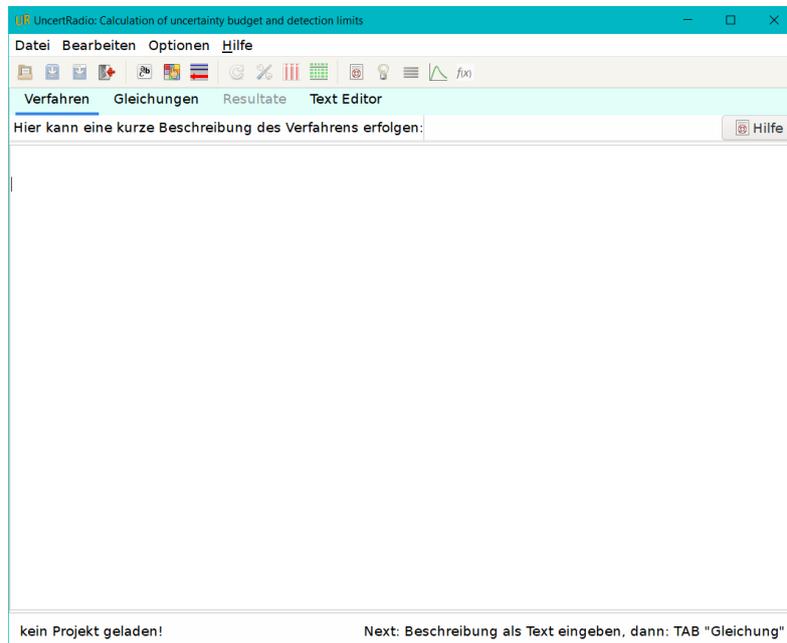


Abb. A1: Tabellenblatt „Verfahren“ – Startbildschirm von UncertRadio

An dieser Stelle kann entweder eine existierende UR-Projektdatei geladen oder eine neue erstellt werden. In letzterem Fall wird hier das Prinzip des Verfahren, das dem Projekt zugrunde liegt, skizziert. Anschließend wird durch Aktivieren des Reiters „Gleichungen“ das Tabellenblatt zur Eingabe der Bestimmungsgleichung aufgerufen.

A.2.2 Tabellenblatt „Gleichungen“ – Eingabe der Bestimmungsgleichung

In einer neuen Projektdatei erscheint beim Wechsel vom Tabellenblatt „Verfahren“ zum Tabellenblatt „Gleichungen“ ein Abfrage-Popup-Menü zur Festlegung der Anzahl der zu berechnenden Ergebnisgrößen. Es können in einer Projektdatei bis zu drei Ergebnisgrößen gleichzeitig berechnet werden.

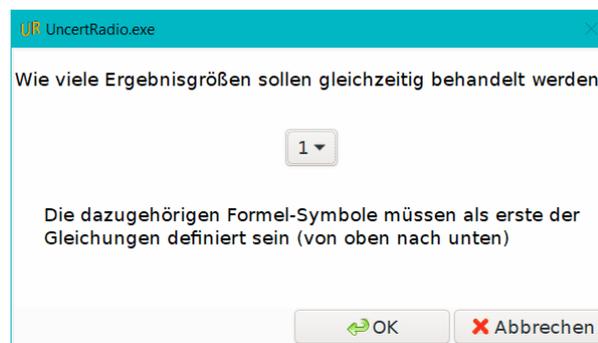


Abb. A2: Popup-Menü zur Abfrage der Anzahl gleichzeitig zu berechnender Ergebnisgrößen

Nach Bestätigung der Anzahl der Ergebnisgrößen erscheint im Tabellenblatt folgendes Eingabefenster zur:

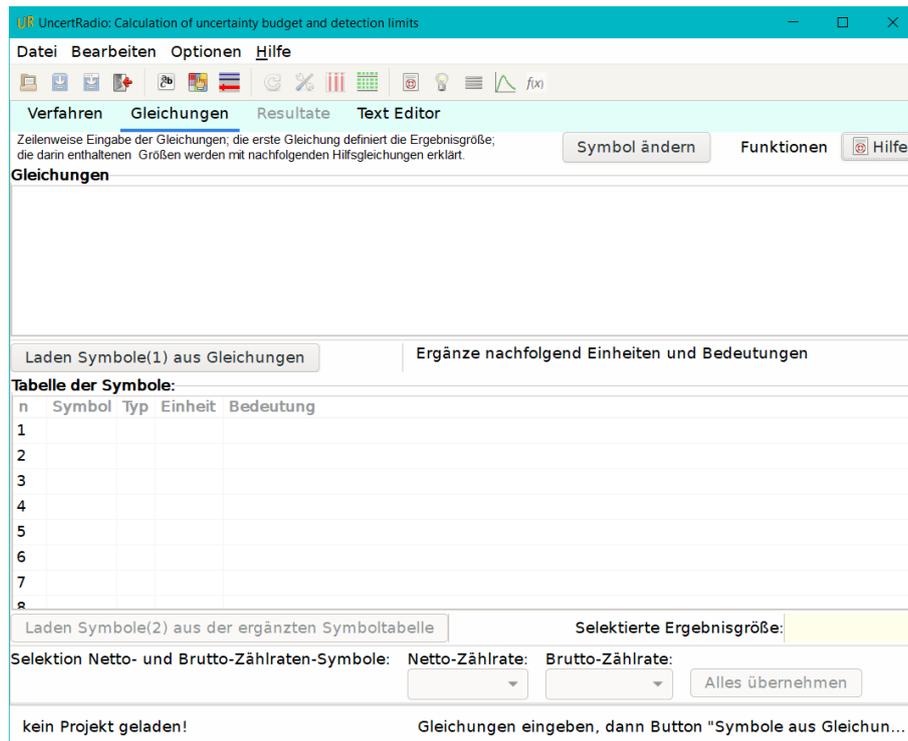


Abb. A3: Eingabefenster im Tabellenblatt „Gleichungen“

Vor Beginn der Eingabe der Gleichungen sollten die im jeweiligen Messprogramm geforderten Quantile der Normalverteilung und mögliche Erweiterungsfaktoren für die Standardunsicherheit über den Menüpunkt „Optionen/Voreinstellungen“ eingegeben werden (siehe Abbildung A4).

Anmerkung:

Quantile und weitere Parameter können in einer bestehenden Projektdatei nachträglich geändert werden. Zur Aktualisierung der Berechnung ist im Anschluss die Schaltfläche  zu betätigen.



Abb. A4: Einstellung der Quantile der Standardnormalverteilung bzw. Fehlerwahrscheinlichkeiten für die Berechnung der Quantile, von Erweiterungsfaktoren für die Standardunsicherheit, der Systemsprache und des Listenseparators für csv-Dateien.

Im Tabellenblatt „Gleichungen“ sind die Grundgleichungen im Bereich „Gleichungen“ für die bis zu drei Ergebnisgrößen anzugeben. Die in den Grundgleichungen vorkommenden Größen werden in den nachfolgenden Gleichungen auf die vorgegebenen Eingangsgrößen zurückgeführt. Es müssen sowohl für die Netto- als auch für die Bruttozählraten, die für die Ergebnisgrößen maßgeblich sind, Gleichungen definiert werden (siehe Abbildung A5, Bereich Gleichungen). UR stellt dafür einige intrinsische arithmetische Funktionen zur Verfügung (siehe Abschnitt A.2.6).

Anmerkung:

- Die „von oben nach unten“ aufgestellten Gleichungen werden von UR hingegen „von unten nach oben“ abgearbeitet. Näheres hierzu findet sich in der UR-Hilfe.
- Falls die anzugebenden Gleichungen sehr komplex sind und deshalb für die bessere Lesbarkeit ein Zeilenumbruch erforderlich ist, kann dies durch Eingabe des Zeichens „&“ am Ende der umzuberechnenden Zeile erfolgen (siehe Anhang B, Abbildung B1).
- Werden im Tabellenblatt „Gleichungen“ Dezimalzahlen verwendet, ist das Dezimaltrennzeichen der Punkt (siehe Anhang B, Abbildung B1). Dagegen ist bei Werten und Unsicherheiten, die im Tabellenblatt „Werte, Unsicherheiten“ eingetragen werden, als Dezimaltrennzeichen das Komma zu nutzen (siehe Abbildung A8).

UR UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

Verfahren Gleichungen Resultate Text Editor

Zeilweise Eingabe der Gleichungen; die erste Gleichung definiert die Ergebnisgröße; die darin enthaltenen Größen werden mit nachfolgenden Hilfsleichungen erklärt.

Symbol ändern Funktionen Hilfe

Gleichungen

$$c = \phi \cdot R_n$$

$$\phi = \phi_A \cdot f_1 / V$$

$$\phi_A = A_s / (R_{bs} - R_0)$$

$$R_{bs} = N_{bs} / t_m$$

$$f_1 = \exp(\log(2) \cdot t_A / t_{H3})$$

$$R_n = R_b - R_0$$

$$R_b = N_b / t_m$$

$$R_0 = N_0 / t_0$$

Laden Symbole(1) aus Gleichungen Ergänze nachfolgend Einheiten und Bedeutungen

Tabelle der Symbole:

n	Symbol	Typ	Einheit	Bedeutung
1	c	a	Bq/l	Aktivitätskonzentration von Tritium
2	phi	a	Bq*s/l	verfahrensbezogener Kalibrierfaktor
3	phiA	a	Bq*s	aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor
4	Rbs	a	1/s	Bruttozählrate des Kalibrierpräparats
5	f1	a		Abklingkorrektionsfaktor für Tritium
6	Rn	a	1/s	Nettozählrate des Messpräparats
7	Rb	a	1/s	Bruttozählrate des Messpräparats
8	R0	a	1/s	Nullzählrate

Laden Symbole(2) aus der ergänzten Symboltabelle Aktive Ergebnisgröße: c

Selektion Netto- und Brutto-Zählraten-Symbole: Netto-Zählrate: Brutto-Zählrate: Alles übernehmen

kein Projekt geladen! Ungesichert! Auswahl treffen, dann Button "Alles übernehmen"

Abb. A5: Beispiel für Berechnungsgleichungen und Definition der verwendeten Größen zur Berechnung einer Ergebnisgröße

Über die Schaltfläche „Laden Symbole(1) aus Gleichungen“ werden die Symbole aus den Gleichungen extrahiert. Deren Einheit und Bedeutung sind in der Symboltabelle vom Anwender entsprechend der Hinweise in Abschnitt A.2.7 einzupflegen. Fehlende Größen, wie beispielsweise t_0 , wenn keine Hilfsgröße für R_0 angegeben wurde, können ergänzt werden.

Anmerkung:

Ein neues UR-Projekt kann erst nach der Übernahme der Symbole aus den Gleichungen gespeichert werden. Falls eine Größe geändert werden soll, muss dies über die Schaltfläche „Symbol ändern“ erfolgen.

Über die Schaltfläche „Laden Symbol(2) in der ergänzten Symboltabelle“ werden alle Symbole aktualisiert. Anschließend sind die Symbole für die Netto- und Bruttozählrate, die für die Ergebnisgröße ausschlaggebend sind, auszuwählen und über die Schaltfläche „Alles übernehmen“ zu bestätigen (siehe Abbildung A6).

Anmerkung:

Eine falsche Wahl der Symbole für die Netto- und/oder die Bruttozählrate führt dazu, dass die Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenze nicht funktioniert bzw. unplausible Werte ergibt.

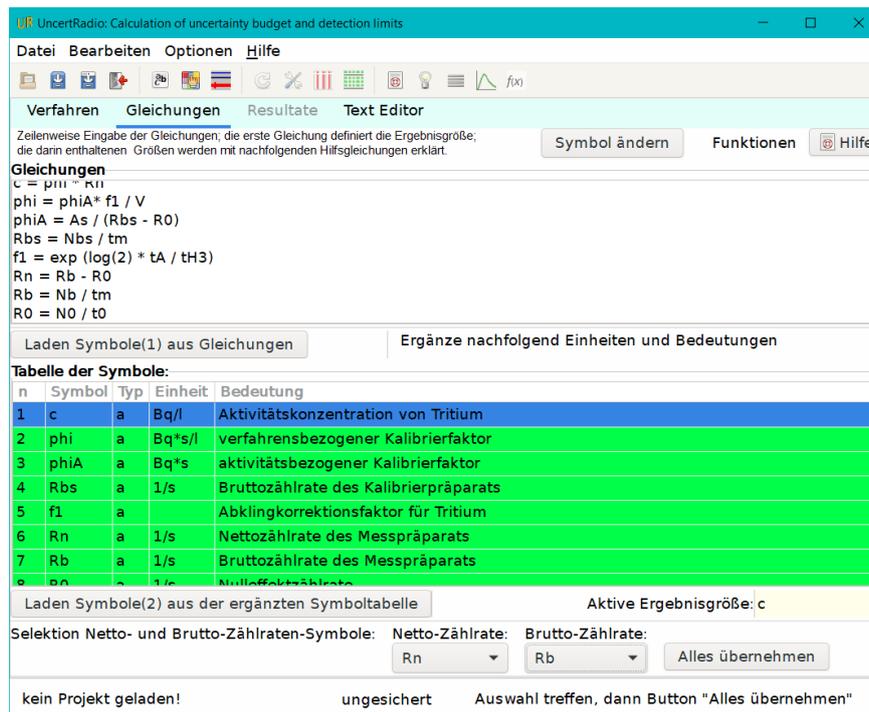


Abb. A6: Vollständig ausgefülltes Tabellenblatt „Gleichungen“ mit korrekt gewählter Netto- und Bruttozählrate

Es erscheint der neue Reiter „Werte, Unsicherheiten“, der durch Anklicken aktiviert wird.

A.2.3 Tabellenblatt „Werte, Unsicherheiten“ – Erfassung der Eingangsgrößen und deren Unsicherheiten

Das aktivierte Tabellenblatt „Werte, Unsicherheiten“ mit den aus dem Tabellenblatt „Gleichungen“ übernommenen Symbolen und Einheiten ist in Abbildung A7 gezeigt.

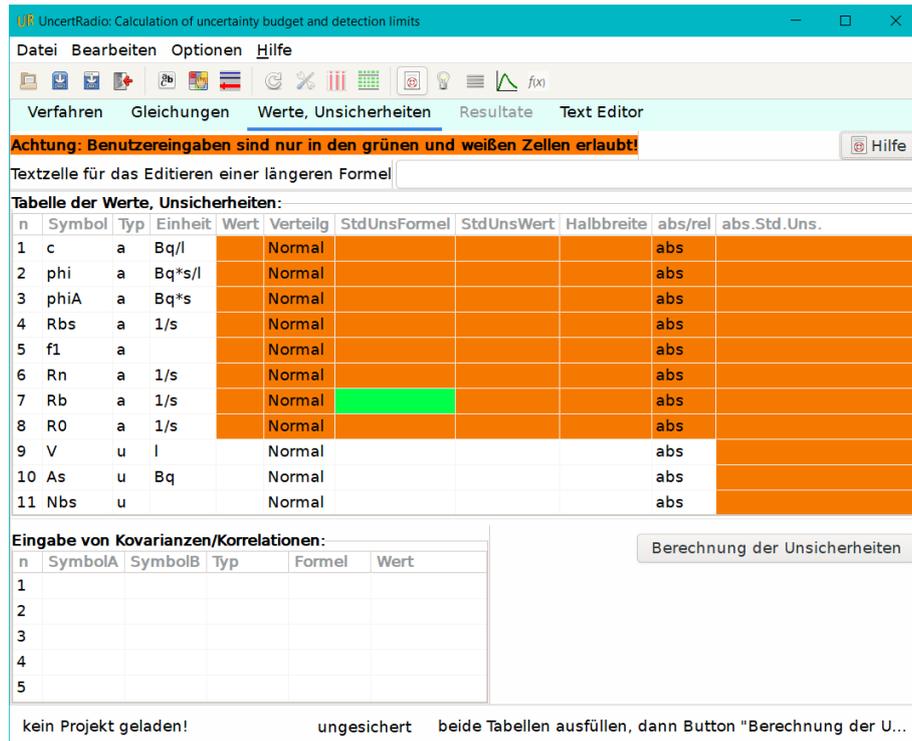


Abb. A7: Tabellenblatt „Werte, Unsicherheiten“ mit den übernommenen Größen und Einheiten

Für die Eintragung der Werte und der dazugehörigen Standardunsicherheiten und bezüglich des Farbcodes der Zellen gelten folgende Hinweise:

- Bei den weiß hinterlegten Zellen
 - sind die Spalten „Werte“ und „StdAbwFormel“ bzw. „StdAbwWert“ vom Nutzer auszufüllen,
 - ist in der Spalte „abs/rel“ zwischen der absoluten und relativen Standardunsicherheit zu wählen,
 - ist die Spalte „Halbbreite“ dagegen nur dann auszufüllen, wenn in der Spalte „Verteilung“ eine Rechteck- oder Dreiecksverteilung anstelle der Normalverteilung angenommen wird.
- Die grün hinterlegte Zelle betrifft die Standardunsicherheit der Bruttozählrate. Hier ist die entsprechende Berechnungsformel, z. B. $\sqrt{Rb/tm}$, ebenfalls vom Nutzer einzutragen.
- Die orange hinterlegten Felder der Tabelle werden von UR selbst auf Basis der im Tabellenblatt „Gleichungen“ definierten Gleichungen befüllt; der Nutzer darf hier nichts eintragen.

Anmerkung:

Die Standardunsicherheit der Verteilung wird von UR automatisch nach ISO GUM [15] anhand der Halbbreite ermittelt.

UR UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

Verfahren Gleichungen **Werte, Unsicherheiten** Unsicherheitsbudget Resultate Text Editor

Achtung: Benutzereingaben sind nur in den grünen und weißen Zellen erlaubt!

Textzelle für das Editieren einer längeren Formel

Tabelle der Werte, Unsicherheiten:

n	Symbol	Typ	Einheit	Wert	Verteilt	StdUnsFormel	StdUnsWert	Halbbreite	abs/rel	abs.Std.Uns.
1	c	a	Bq/L	1,41943328	Normal				abs	0,614968933
2	phi	a	Bq*s/L	567,773312	Normal				abs	10,4248345
3	phiA	a	Bq*s	4,53541763	Normal				abs	8,32743739E-02
4	Rbs	a	1/s	11,2360	Normal				abs	1,76666667E-02
5	fl	a	1	1,00293209	Normal				abs	0,0
6	Rn	a	1/s	2,50E-03	Normal				abs	1,08226443E-03
7	Rb	a	1/s	2,23333333E-02	Normal	sqrt(Rb/tm)			abs	7,87635939E-04
8	R0	a	1/s	1,98333333E-02	Normal				abs	7,42243847E-04
9	V	u	l	8,01150E-03	Normal		1,0E-07		abs	1,0E-07
10	As	u	Bq	50,870	Normal		0,930570		abs	0,930570
11	Nbs	u	1	404496,0	Normal	sqrt(Nbs)	636,0		abs	636,0

Eingabe von Kovarianzen/Korrelationen:

n	SymbolA	SymbolB	Typ	Formel	Wert
1					
2					
3					
4					
5					

kein Projekt geladen! ungesichert beide Tabellen ausfüllen, dann Button "Berechnung der Unsicherheiten"

Abb. A8: UR-Tabellenblatt „Werte, Unsicherheiten“ mit Werten und Unsicherheiten

In die Tabelle "Kovarianzen/Korrelationen" sind vom Anwender nur im Vorhinein bekannte Kovarianzen einzutragen. Bei Anwendung linearer Entfaltung werden auftretende Korrelationen zwischen den Fitparametern von UR eingetragen.

Nach Betätigung der Schaltfläche „Berechnung der Unsicherheiten“ führt UR die Berechnungen durch und erstellt das Unsicherheitsbudget.

A.2.4 Tabellenblatt „Unsicherheitsbudget“ – Größe und Beurteilung einzelner Unsicherheitsbeiträge

Das Unsicherheitsbudget (siehe Abbildung A9) ist hilfreich, um

- fehlerhafte Einträge in den vom Nutzer definierten Gleichungen und bei Eingabewerten zu erkennen,
- nicht signifikante bzw. zu große Unsicherheitsbeiträge zu bewerten,
- den Einfluss und Signifikanz etwaiger Kovarianzen darzustellen.

Über die Schaltfläche „Wechseln des Budget-Typs“ kann zwischen der Ausgabe von relativen oder absoluten Unsicherheiten gewählt werden.

Der für jeden Parameter berechnete Sensitivitätskoeffizient ist die partielle Ableitung der Ergebnisgröße nach dem betrachteten Parameter. Das Produkt aus dem Sensitivitätskoeffizienten und der dazugehörigen Standardunsicherheit (StdUnsWert) ist der absolute Unsicherheitsbeitrag des Parameters zur Standardunsicherheit der Ergebnisgröße (siehe Abbildung A9, links, rechte Spalte).

Wird in der Darstellung der absolute Unsicherheitsbeitrag (abs. U-Beitrag) gewählt, ergibt die Summe der Quadrate der einzelnen Produkte die Varianz der Ergebnisgröße. Wird die Darstellung „rel. Beitrag(%)“ gewählt, sollte in der ersten Zeile ein Wert von nahezu 100 % erscheinen; ansonsten ist auf fehlerhafte Einträge zu prüfen.

The image shows two side-by-side screenshots of a software application window titled 'Unsicherheit: Calculation of uncertainty budget and detection limits'. Both screenshots show a table with 19 rows of data. The left screenshot is on the 'Unsicherheitsbudget' tab, and the right is on the 'Resultate' tab. The data in both tables is identical, but the rightmost column is labeled 'abs. U-Beitrag' in the left screenshot and 'rel. Beitrag(%)' in the right screenshot. In the 'rel. Beitrag(%)' column, the first row (n=1) has a value of 99.9999999, while the other rows have values of 0.0.

n	Symbol	Typ	Einheit	Wert	StdUnsWert	Sensit.-Koeffizient	abs. U-Beitrag	rel. Beitrag(%)
1	c	a	Bq/L	1.41943328	0.614968933	0.0	0.614968933	99.9999999
2	phi	a	Bq*s/L	567.773312	10.4248345	0.0	0.0	0.0
3	phiA	a	Bq*s	4.53541763	8.32743740E-02	0.0	0.0	0.0
4	Rbs	a	1/s	11.2360	1.76666667E-02	0.0	0.0	0.0
5	f1	a	1	1.00293209	0.0	0.0	0.0	0.0
6	Rn	a	1/s	2.50E-03	1.08226443E-03	0.0	0.0	0.0
7	Rb	a	1/s	2.23333333E-02	7.87635938E-04	0.0	0.0	0.0
8	RO	a	1/s	1.98333333E-02	7.42243845E-04	0.0	0.0	0.0
9	V	u	l	8.01150E-03	1.0E-07	-177.17429	1.77174295E-05	0.0
10	As	u	Bq	50.870	0.930570	2.79031508E-02	2.59658350E-02	0.178278197
11	Nbs	u	1	404496.0	636.0	-3.51534209E-06	2.23575757E-03	1.32173097E-03
12	tm	u	s	36000.0	0.0	0.0	0.0	0.0
13	tA	u	s	1640995.20	0.0	0.0	0.0	0.0
14	th3	u	s	38850000.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	Nb	u	l	804.0	28.3548938	1.57714809E-02	0.447108665	52.8803893
16	NO	u	l	714.0	26.7207784	-1.57679656E-02	0.421332314	46.9400107
17	to	u	s	36000.0	0.0	0.0	0.0	0.0
18								
19								

Abb. A9: UR-Tabellenblatt „Unsicherheitsbudget“ für die Berechnung der H-3-Aktivitätskonzentration (links absoluter Unsicherheitsbeitrag, rechts relativer Beitrag)

A.2.5 Tabellenblatt „Resultate“ – Ergebnisgröße, Messunsicherheit und charakteristische Grenzen

Das Tabellenblatt „Resultate“ (siehe Abbildung A10) entspricht der in den Messanleitungen des Bundes abgebildeten UR-Ansichtsseite.

Es werden hier die Ergebnisgröße, deren beigeordnete Standardunsicherheit und die entsprechenden charakteristischen Größen zusammengefasst. Daneben werden auch der beste Schätzwert und dessen Standardunsicherheit, die beide im Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 näher erläutert sind [1: Abschnitt 5.4], berechnet.

Es besteht auf diesem Tabellenblatt zudem die Möglichkeit, eine Monte Carlo-Simulation zu starten. Das auf der Ergebnisseite ausgegebene Überdeckungsintervall ist auf „probabilistisch symmetrisch“ voreingestellt. Über das Häkchen „min. Überdeck.-Intervall“ kann auf das kürzeste Überdeckungsintervall umgeschaltet werden.

Anmerkung:

Bezüglich der beiden Arten von Überdeckungsintervallen wird auf das Allgemeine Kapitel CHAGR-ISO-01 verwiesen [1: Abschnitt 5.3].

a)

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget **Resultate** Text Editor

Gesamtes Messergebnis für c :

Wert der Ergebnisgröße:	1,4194	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	0,61497	Bq/l
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	43,325	%

Beste Schätzwerte nach Bayes:

Wert der Ergebnisgröße:	1,4367	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	0,59444	Bq/l
untere Bereichsgrenze:	0,30702	Bq/l
obere Bereichsgrenze:	2,6275	Bq/l

Erweiterungsfaktor k: 1,0
Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für c :

Erkennungsgrenze (EKG):	0,9803	Bq/l Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG):	2,005	Bq/l Iterationen: 4

k_alpha=1,645, k_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen 100000 min. Überdeck.-Intervall
Anzahl der Runs: 1

primärer Messwert:	1,4184	Bq/l	relSD%:	0,137
Unsichh. primärer Messwert:	0,61591	Bq/l		0,224
Wert der Ergebnisgröße:	1,4355	Bq/l		0,132
erweiterte Unsicherheit:	0,59543	Bq/l		0,225
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	41,478	%		
untere Bereichsgrenze:	0,30973	Bq/l		1,63
obere Bereichsgrenze:	2,6326	Bq/l		0,192
Erkennungsgrenze (EKG):	0,98187	Bq/l		0,406
Nachweisgrenze (NWG):	2,0062	Bq/l		0,288

aktiver Run: 1 IT: 11 Start MC

kein Projekt geladen! ungesichert Fertig!

b)

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget **Resultate** Text Editor

Gesamtes Messergebnis für c :

Wert der Ergebnisgröße:	1,4194	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	0,61497	Bq/l
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	43,325	%

Beste Schätzwerte nach Bayes:

Wert der Ergebnisgröße:	1,4367	Bq/l
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	0,59444	Bq/l
untere Bereichsgrenze:	0,26267	Bq/l
obere Bereichsgrenze:	2,5762	Bq/l

Erweiterungsfaktor k: 1,0
Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für c :

Erkennungsgrenze (EKG):	0,9803	Bq/l Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG):	2,005	Bq/l Iterationen: 4

k_alpha=1,645, k_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen 100000 min. Überdeck.-Intervall
Anzahl der Runs: 1

primärer Messwert:	1,4190	Bq/l	relSD%:	0,137
Unsichh. primärer Messwert:	0,61396	Bq/l		0,224
Wert der Ergebnisgröße:	1,4365	Bq/l		0,131
erweiterte Unsicherheit:	0,59304	Bq/l		0,225
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	41,284	%		
untere Bereichsgrenze:	0,30723	Bq/l		1,64
obere Bereichsgrenze:	2,6308	Bq/l		0,191
Erkennungsgrenze (EKG):	0,97985	Bq/l		0,406
Nachweisgrenze (NWG):	2,0088	Bq/l		0,287

aktiver Run: 1 IT: 7 Start MC

kein Projekt geladen! ungesichert Fertig!

Abb. A10: UR-Tabellenblatt „Resultate“ für die Berechnung der H-3-Aktivitätskonzentration mit und ohne Setzen des Häkchens bei „mind. Überdeck.-Intervall“:
 a) probabilistisch-symmetrisches Überdeckungsintervall (ohne Häkchen),
 b) kürzestes Überdeckungsintervall (mit Häkchen)

A.2.6 Gleichungsnotation intrinsischer arithmetischer Funktionen

Zur einfacheren Erstellung von Gleichungen sind in UR einige arithmetische Funktionen integriert, die als „spezielle Funktionen“ bezeichnet sind. Nach einem Klick auf die Schaltfläche „f(x)“ erscheint das Dialogfenster „Infos zu speziellen UR-Funktionen“. Darin werden eine Beschreibung und ein Verweis auf den zur Funktion gehörenden Abschnitt in der UR-Hilfe gegeben. Es stehen folgende Funktionen zur Verfügung:

- sqrt(...) Wurzelfunktion
- exp(...) natürliche Exponentialfunktion
- log(...) natürlicher Logarithmus
- log10(...) dekadischer Logarithmus
- uval(x) Wert der Standardunsicherheit einer Variablen x
- fd(t_A , t_m , λ_m) Zerfallskorrektur, siehe Abschnitt 3.2 Gleichung (22).

A.2.7 Angabe von Größeneinheiten und deren Berechnung

In UncertRadio ist ein System integriert, das die vom Anwender eingegebenen Einheiten für die jeweiligen Eingangsgrößen und abhängigen Größen im Anwendungsbereich der Messanleitungen rechnerisch auf Konsistenz überprüft. Dieses System konvertiert die eingegebenen Einheiten der Eingangsgrößen so, dass sich die Einheit der Ergebnisgröße im Wesentlichen aus den Einheiten Becquerel (Bq), Kilogramm (kg), Liter (l oder L) und Potenzen von Meter (m) und Sekunde (s) zusammensetzt. Letztere werden in der Hilfe zu UncertRadio als Basis- oder Zieleinheiten bezeichnet.

Anmerkung:

Die Definition von Basiseinheiten nach SI hat einen anderen Zweck und Hintergrund.

Die Berechnung der Einheit einer zusammengesetzten Größe wird dadurch ermöglicht, dass den genannten Basiseinheiten bestimmte Zahlenwerte, die Einheitenwerte, zugeordnet werden. Für andere Einheiten wie Minuten (min), Milliliter (mL) oder Gramm (g), sind Konversionsfaktoren zum Bezug auf s, L und kg hinterlegt.

In UncertRadio werden Einheiten in der Symbolliste im Register „Gleichungen“ eingegeben (siehe auch Tabelle A1). Es ist zu beachten, dass bei zusammengesetzten Einheiten die Zeichen „/“ (Schrägstrich) und „*“ (Sternchen) sowie Klammern als Rechenoperatoren verwendet werden, siehe Tabelle A1. Die in der Spalte „UR-konform“ gezeigten Zeichenfolgen sind als Formeln mit den Variablennamen Bq, s und kg zu verstehen.

Tab. A1: Beispiele für die richtige Eingabe von Größeneinheiten

Größe	Größeneinheit	
	UR-konform	nicht UR-konform
Zählrate	1/s	s-1
Nachweiswahrscheinlichkeit	1/(Bq*s)	Bq-1 s-1
Kalibrierfaktor	Bq*s/kg	Bq s kg-1

Tabelle 2 zeigt Varianten von UR-konformen Schreibweisen für Größeneinheiten.

Tab. A2: Synonyme Schreibweise UR-konformer Größeneinheiten

Größe	Größeneinheit	
	UR-konform	UR-konforme Synonyme
Volumen	m ³	m ³ , m^3
	l, L	Liter, Litre, liter, litre
Fläche	m ²	m ² , m^2
Zählrate	1/s	cps
Nachweiswahrscheinlichkeit	1/(Bq*s)	1/Bq/s
Impulsanzahl*	1	counts, Imp, Imp., cts

* Bei Impulsanzahlen ist zwingend die Zahl „1“ einzutragen, falls nicht ein UR-konformes Synonym gewählt wird.

Es ist zu empfehlen, insbesondere bei der Erstellung eines neuen Projekts eine Prüfung auf UR-Konformität der eingegebenen Einheiten über den Menüpunkt „Bearbeiten/physikal. Einheiten testen“ durchzuführen. Während des Tests werden von UR alle eingegebenen Einheiten in SI-Basiseinheiten konvertiert. Der Report des Konformitätstests wird unter dem Tabellenblatt „Text-Editor“ ausgegeben; die Konformität der Einheiten wird oberhalb der Tabelle angezeigt. Sind alle Einträge der unabhängigen Größen (Spalte 2, u) korrekt, wird in Spalte 6 „MVal_scd/org“ der Wert „1“ ausgegeben. Abweichungen von „1“ weisen auf eine unkorrekte Eingabe der Einheiten hin.

Im Fall von Abweichungen sollte das Projekt über die Schaltfläche „Modif. Projekt sichern unter“ in der von UR korrigierten Version unter neuem Namen gesichert werden. Wird diese neue Version wieder geöffnet, kommen die von UR vorgenommenen Korrekturen, auch bei den abhängigen Größen, zur Wirkung.

Falls die Schaltfläche „Modif. Projekt sichern unter“ nicht bedienbar ist, liegt ein Fehler vor, der von UR nicht automatisch behoben werden kann. In diesem Fall muss der Nutzer das Projekt einer manuellen Prüfung unterziehen. Dafür stellt UR im Arbeitsverzeichnis die hinterlegte Textdatei „unitsTable.txt“ zur Verfügung. In dieser Datei werden die Namen der Basiseinheiten sowie der abgeleiteten Einheiten mit den jeweils zugeordneten Einheitenwerten und Konversionsfaktoren einschließlich synonymen Einheiten bereit-

gestellt. Sollten in der Datei eigene oft verwendete Synonyme fehlen, können diese dort ergänzt werden. Detaillierte Informationen hierzu sind im Kapitel 7.21 der UR-Hilfe zu finden.

Am Beispiel des UR-Projekts „DWD_sr89_sr90_TDCR_Verfahren_V2_DE.txp“ wird gezeigt, wie fehlerhafte Eingaben über den Konformitätstest erkannt und behoben werden können. Im Beispiel wurden die Einheiten der vier Messdauern sowie der Zeitdifferenz $t1_tp$ von Sekunde in Minute und die Einheit des Volumens von L in mL ohne Anpassung der Größenwerte geändert. Abbildung A11 zeigt den Report des Konformitätstests.

Einheiten-bezogene Fehlermeldungen: keine
Es gibt Abweichungen zwischen Werten der Ergebnisgröße!!

i	Symbol	unit_old	unit_new	MVal_scd/org	MVals_org	MVals_scd	StdUnc_org	StdUnc_s
1	a c_Sr89	Bq/L	Bq/L	1.006E+03	9.31817998E-02	9.37741638E+01	6.27429713E-03	6.31418E-03
2	a c_Sr90	Bq/L	Bq/L	1000	1.03119173E-03	1.03119173E+00	0.0000000E+00	0.000000E+00
3	a omega_c	Bq*s/L	Bq*s/L	1.006E+03	2.51842702E-03	2.53443686E+00	1.60805787E-04	1.61828E-04
4	a omega_s	Bq*s/L	Bq*s/L	1000	1.14496931E-03	1.14496931E+00	7.08857000E-05	7.08856E-05
5	a Rn_s	1/s	1/s	1	9.00628269E-01	9.00628269E-01	2.46377619E+00	2.46377E+00
6	a R_Sr89_s	1/s	1/s	1	8.14833717E+01	8.14833717E+01	2.16110342E+00	2.16110E+00
7	a f1	1	1	1	9.98706254E-01	9.98706254E-01	7.66695120E-07	7.66695E-07
8	a Rn_c	1/s	1/s	1	3.70000000E+01	3.70000000E+01	7.91622806E-01	7.91622E-01
9	a eps_s	1/Bq/s	1/Bq/s	1	9.96029593E-01	9.96029593E-01	1.10850679E-03	1.10850E-03
10	a tdcrr_korr_s	1/Bq/s	1/Bq/s	1	9.96029593E-01	9.96029593E-01	1.10850679E-03	1.10850E-03
11	a eps_c	1/Bq/s	1/Bq/s	1	4.52863382E-01	4.52863382E-01	7.09359258E-03	7.09359E-03
12	a tdcrr_korr_c	1	1	1	5.54651351E-01	5.54651351E-01	1.06318834E-02	1.06318E-02
13	a w1	1/L	1/L	1.006E+03	1.14050338E-03	1.14775365E+00	7.05978022E-05	7.10465E-05
14	a f_Sr89	1	1	0.99368	9.99892600E-01	9.93576357E-01	6.36849431E-08	6.32826E-08
15	a f_Sr90	1	1	1	9.99962798E-01	9.99962798E-01	9.03996319E-08	9.03996E-08
16	u eta			1	8.76900000E-01	8.76900000E-01	3.20000000E-02	3.20000E-02
17	u V	mL	L	1/1000	1.00000000E+03	1.00000000E+00	5.00000000E+01	5.00000E+01
18	u Rb_s	1/s	1/s	1	8.30170000E+01	8.30170000E+01	1.17627236E+00	1.17627E+00
19	u R0_s	1/s	1/s	1	6.33000000E-01	6.33000000E-01	1.02713193E-01	1.02713E-01
20	u lam_sr89	1/s	1/s	1	1.58650000E-07	1.58650000E-07	9.40794500E-11	9.40794E-11
21	u t2_t1	s	s	1	8.16000000E+03	8.16000000E+03	0.00000000E+00	0.00000E+00
22	u Rb_c	1/s	1/s	1	3.73000000E+01	3.73000000E+01	7.88458412E-01	7.88458E-01
23	u R0_c	1/s	1/s	1	3.00000000E-01	3.00000000E-01	7.07106781E-02	7.07106E-02
24	u Rbf_s	1/s	1/s	1	8.30170000E+01	8.30170000E+01	1.17627236E+00	1.17627E+00
25	u tdcrr_s	1/Bq/s	1/Bq/s	1	9.95000000E-01	9.95000000E-01	9.99395523E-04	9.99395E-04
26	u tdcrr_0s	1/Bq/s	1/Bq/s	1	8.61000000E-01	8.61000000E-01	5.61347116E-02	5.61347E-02
27	u ecparr2	1/Bq/s	1/Bq/s	1	6.67200000E-01	6.67200000E-01	0.00000000E+00	0.00000E+00
28	u ecparr1	1/Bq/s	1/Bq/s	1	8.28000000E-02	8.28000000E-02	0.00000000E+00	0.00000E+00
29	u Rbf_c	1/s	1/s	1	3.73000000E+01	3.73000000E+01	7.88458412E-01	7.88458E-01
30	u tdcrr_c			1	5.55000000E-01	5.55000000E-01	1.05050097E-02	1.05050E-02
31	u tdcrr_0c			1	5.98000000E-01	5.98000000E-01	1.15565277E-01	1.15565E-01
32	u t1_tp	min	s	60	6.77000000E+02	4.06200000E+04	0.00000000E+00	0.00000E+00
33	u lam_Sr90	1/s	1/s	1	7.62666660E-10	7.62666660E-10	1.85327998E-12	1.85327E-12
34	u t2_tp	s	s	1	4.87800000E+04	4.87800000E+04	0.00000000E+00	0.00000E+00
35	u t_c	min	s	60	6.00000000E+01	3.60000000E+03	0.00000000E+00	0.00000E+00
36	u t0_c	min	s	60	6.00000000E+01	3.60000000E+03	0.00000000E+00	0.00000E+00
37	u t_s	min	s	60	6.00000000E+01	3.60000000E+03	0.00000000E+00	0.00000E+00

Abb. A11: Bericht nach Durchführung des Einheitentests gemäß Menüpunkt „Bearbeiten – physikal. Einheiten testen“ mit Identifizierung der nicht-konformen Einheiten unabhängigen Größen (gelb/grün markiert)

Über den Konformitätstest wurden fünf Fehler bei den unabhängigen Größen identifiziert, die aus der nichtkorrekten Eingabe der Größeneinheit hervorgerufen wurden. Um die programminternen Korrekturen zu sichern, wird das modifizierte Projekt unter einem

neuen Namen gesichert. Abbildung A12 zeigt das modifizierte Projekt nach erneutem Aufrufen und einem wiederholten Konformitätstest.

Report_units_check.txt

Einheiten-bezogene Fehlermeldungen: keine

i	Symbol	unit_old	unit_new	MVal_scd/org	MVals_org	MVals_scd	StdUnc_org	StdUnc_scd
1	a c_Sr89	Bq/L	Bq/L	1	9.37741638E+01	9.37741638E+01	5.81353138E+00	5.81353138E+00
2	a c_Sr90	Bq/L	Bq/L	1	1.03119173E+00	1.03119173E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00
3	a omega_c	Bq*s/L	Bq*s/L	1	2.53443686E+00	2.53443686E+00	1.56966764E-01	1.56966764E-01
4	a omega_s	Bq*s/L	Bq*s/L	1	1.14496931E+00	1.14496931E+00	7.08744367E-02	7.08744367E-02
5	a Rn_s	1/s	1/s	1	9.00628269E-01	9.00628269E-01	3.18072144E-01	3.18072144E-01
6	a R_Sr89_s	1/s	1/s	1	8.14833717E+01	8.14833717E+01	2.78997259E-01	2.78997259E-01
7	a f1	1	1	1	9.98706254E-01	9.98706254E-01	7.66695120E-07	7.66695120E-07
8	a Rn_c	1/s	1/s	1	3.70000000E+01	3.70000000E+01	1.02198065E-01	1.02198065E-01
9	a eps_s	1/Bq/s	1/Bq/s	1	9.96029593E-01	9.96029593E-01	1.43107611E-04	1.43107611E-04
10	a tdcrr_korr_s	1/Bq/s	1/Bq/s	1	9.96029593E-01	9.96029593E-01	1.43107611E-04	1.43107611E-04
11	a eps_c	1/Bq/s	1/Bq/s	1	4.52863382E-01	4.52863382E-01	9.15778864E-04	9.15778864E-04
12	a tdcrr_korr_c	1	1	1	5.54651351E-01	5.54651351E-01	1.37257024E-03	1.37257024E-03
13	a w1	1/L	1/L	1	1.14775365E+00	1.14775365E+00	7.10465980E-02	7.10465980E-02
14	a f_Sr89	1	1	1	9.93576357E-01	9.93576357E-01	3.79695925E-06	3.79695925E-06
15	a f_Sr90	1	1	1	9.99962798E-01	9.99962798E-01	9.03996319E-08	9.03996319E-08
16	u eta			1	8.76900000E-01	8.76900000E-01	3.20000000E-02	3.20000000E-02
17	u V	L	L	1	1.00000000E+00	1.00000000E+00	5.00000000E-02	5.00000000E-02
18	u Rb_s	1/s	1/s	1	8.30170000E+01	8.30170000E+01	1.51856109E-01	1.51856109E-01
19	u R0_s	1/s	1/s	1	6.33000000E-01	6.33000000E-01	1.32602162E-02	1.32602162E-02
20	u lam_sr89	1/s	1/s	1	1.58650000E-07	1.58650000E-07	9.40794500E-11	9.40794500E-11
21	u t2_t1	s	s	1	8.16000000E+03	8.16000000E+03	0.00000000E+00	0.00000000E+00
22	u Rb_c	1/s	1/s	1	3.73000000E+01	3.73000000E+01	1.01789543E-01	1.01789543E-01
23	u R0_c	1/s	1/s	1	3.00000000E-01	3.00000000E-01	9.12870929E-03	9.12870929E-03
24	u Rbf_s	1/s	1/s	1	8.30170000E+01	8.30170000E+01	1.51856109E-01	1.51856109E-01
25	u tdcrr_s	1/Bq/s	1/Bq/s	1	9.95000000E-01	9.95000000E-01	1.29021407E-04	1.29021407E-04
26	u tdcrr_0s	1/Bq/s	1/Bq/s	1	8.61000000E-01	8.61000000E-01	7.24696010E-03	7.24696010E-03
27	u ecparr2	1/Bq/s	1/Bq/s	1	6.67200000E-01	6.67200000E-01	0.00000000E+00	0.00000000E+00
28	u ecparr1	1/Bq/s	1/Bq/s	1	8.28000000E-02	8.28000000E-02	0.00000000E+00	0.00000000E+00
29	u Rbf_c	1/s	1/s	1	3.73000000E+01	3.73000000E+01	1.01789543E-01	1.01789543E-01
30	u tdcrr_c			1	5.55000000E-01	5.55000000E-01	1.35619092E-03	1.35619092E-03
31	u tdcrr_0c			1	5.98000000E-01	5.98000000E-01	1.49194132E-02	1.49194132E-02
32	u t1_tp	s	s	1	4.06200000E+04	4.06200000E+04	0.00000000E+00	0.00000000E+00
33	u lam_Sr90	1/s	1/s	1	7.62666660E-10	7.62666660E-10	1.85327998E-12	1.85327998E-12
34	u t2_tp	s	s	1	4.87800000E+04	4.87800000E+04	0.00000000E+00	0.00000000E+00
35	u t_c	s	s	1	3.60000000E+03	3.60000000E+03	0.00000000E+00	0.00000000E+00
36	u t0_c	s	s	1	3.60000000E+03	3.60000000E+03	0.00000000E+00	0.00000000E+00
37	u t_s	s	s	1	3.60000000E+03	3.60000000E+03	0.00000000E+00	0.00000000E+00

Schließen Modif. Projekt sichern unter

Abb. A12: Bericht nach Bedienung der Schaltfläche „Modif. Projekt sichern unter“ und Sicherung der von UR korrigierten Größeneinheiten

Anhang B

Behandlung eines einfachen Modells mit UncertRadio

B.1 Allgemein

In Abschnitt 3.1 wird gezeigt, wie ein komplexes direkt auswertbares Modell mit zwei Ergebnisgrößen in ein einfaches Modell mit linearer Entfaltung überführt werden kann. Im Folgenden wird die praktische Umsetzung der beiden Modelle in UncertRadio gezeigt.

B.2 Direkt auswertbares Modell

Mit dem Verfahren J-Sr-89/Sr-90-ALUFT-01 dieser Messanleitungen liegt ein Verfahren zur Bestimmung von zwei Ergebnisgrößen aus zwei unabhängigen Messungen vor. Daher sind in UR zuerst die zwei obersten Gleichungen für die Berechnung der beiden Ergebnisgrößen, in diesem Fall der Aktivitätskonzentrationen von Sr-89 und von Sr-90, anzugeben. Sie entsprechen den Gleichungen (19) und (17) aus Abschnitt 3.1. Zur Berechnung werden die komplexen Ausdrücke durch die Einführung der Hilfsgrößen R_{n3} , R_{n2} und ω vereinfacht.

Anmerkung:

Wie bereits in Anhang A.2.2 erläutert, wird die gesamte Folge der Gleichungen von UR in umgekehrter Reihenfolge, d. h. von unten nach oben, interpretiert und gerechnet.

The screenshot shows the UncertRadio software interface. The title bar reads "UR UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - J-ALUFT-Sr89-Sr-90_V2_DE.txp". The menu bar includes "Datei", "Bearbeiten", "Optionen", and "Hilfe". The toolbar contains various icons for file operations, editing, and calculation. The main window has tabs for "Verfahren", "Gleichungen", "Werte, Unsicherheiten", "Unsicherheitsbudget", "Resultate", and "Text Editor". The "Gleichungen" tab is active, displaying the following equations:

```

Zeilenweise Eingabe der Gleichungen; die erste Gleichung definiert die Ergebnisgröße; die darin
enthaltenen Größen werden mit nachfolgenden Hilfsgleichungen erklärt.
Symbol ändern Funktionen

Gleichungen
c_89 = Rn3 * q * lamS89 * tm1 * exp(lamS89*(tA+tE+tSr)) / ( V * etaSr * eps1 * (1. - exp(-lamS89*tm1)) )
c_90 = Rn2 * q * lamY90 * tm2 * exp(lamY90*tY) * exp(lamS90*(tA+tE+tSr)) / ( V * etaSr * etaY * eps4 * (1. - exp(-lamY90*tm2)) * (1. - exp(-lamY90*tG)) )
Rn3 = Rn1 - omega*Rn2
omega = (eps2+eps3*(1.-exp(-lamY90*tSr))*(1.-exp(-lamY90*tm1)) / (lamY90*tm1)) * ( etaY*eps4*(1.-exp(-lamY90*tm2)) * (1.-exp(-lamY90*tG)) )
etaSr = mSu / (mSr*2.096)
etaY = mOx / (mY * 3.2)
Rn1 = Rb1 - R01
Rn2 = Rb2 - R02
eps2 = a * mSu + b

Laden Symbole(1) aus Gleichungen Ergänze nachfolgend Einheiten und Bedeutungen

```

Abb. B1: Beispiel für ein komplexes, direkt auswertbares Modell mit zwei Ergebnisgrößen (Verfahren J-Sr-89/Sr-90-ALUFT-01)

Anschließend wird die Symbolliste hinsichtlich der Einheit und der Bedeutung der Symbole vom Anwender vervollständigt:

Laden Symbole(1) aus Gleichungen Ergänze nachfolgend Einheiten und Bedeutungen

Tabelle der Symbole:

n	Symbol	Typ	Einheit	Bedeutung
3	Rn3	a	1/s	Nettozählrate der Messung des Sr-89
4	omega	a	1	Umrechnungsfaktor für Abzug von Sr-90 und Y-90
5	etaSr	a	1	chemische Sr- Ausbeute
6	etaY	a	1	chemische Y-Ausbeute
7	Rn1	a	1/s	Nettozählrate der Messung des Sr-Sulfat-Niederschlags
8	Rn2	a	1/s	Nettozählrate der Messung des Y-Oxalat-Niederschlags
9	eps2	a	1/Bq/s	Nachweisvermögen von Sr-90 im Sr-Sulfat-Niederschlag
10	q	u		Gesamtverlustfaktor bei Entnahme der Luftprobe
11	lamS89	u	1/s	Zerfallskonstante von Sr-89
12	tm1	u	s	Messdauer der Messung des Sr-Sulfat-Niederschlags
13	tA	u	s	Zeitdauer zwischen Probeentnahme und Beginn der Probenaufbereitung
14	tE	u	s	Zeitdauer zwischen Beginn Probenaufbereitung und Fällung des Sr-Sulfat-Niederschlags
15	tSr	u	s	Zeitdauer zwischen Fällung Sr-Sulfat-Niederschlag und Messbeginn dieses Niederschlags
16	V	u	m3	Luftdurchsatz
17	eps1	u	1/Bq/s	Nachweisvermögen von Sr-89 im Sr-Sulfat-Niederschlag

Abb. B2: Vom Anwender zu ergänzende Symbolliste

Mit der Schaltfläche „Laden Symbole(2) aus der...“ wird die vervollständigte Symbolliste geladen. Abschließend sind die Symbole für Netto- und Bruttozählrate, die für die aktive Ergebnisgröße ausschlaggebend sind, auszuwählen und über die Schaltfläche „Alles übernehmen“ festzulegen.

Laden Symbole(2) aus der ergänzten Symboltabelle Aktive Ergebnisgröße: c_89

Selektion Netto- und Brutto-Zählraten-Symbole: Netto-Zählrate: Brutto-Zählrate:

Abb. B3: Beispiel für die aktive Ergebnisgröße 1 (orange Ellipse)

Es erscheint ein neuer Reiter „Werte, Unsicherheiten“. Durch Klicken auf diesen Reiter wird das entsprechende Tabellenblatt aufgerufen. Dieses Tabellenblatt enthält im oberen Teil eine umfangreiche Tabelle, in der die Werte und Unsicherheiten der verschiedenen Größen entsprechend den Erläuterungen in Abschnitt A.2.3 einzutragen sind.

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - J-ALUFT-Sr89-Sr-90_V2_DE.txp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

Verfahren Gleichungen **Werte, Unsicherheiten** Unsicherheitsbudget Resultate Text Editor

Achtung: Benutzereingaben sind nur in den grünen und weißen Zellen erlaubt!

Textzelle für das Editieren einer längeren Formel

Tabelle der Werte, Unsicherheiten:

n	Symbol	Typ	Einheit	Wert	Verteilt	StdUnsFormel	StdUnsWert	Halbbreite	abs/rel	abs.Std.Uns.
1	c_89	a	Bq/m3	1,31285632E-03	Normal				abs	1,40496052E-04
2	c_90	a	Bq/m3	1,11311374E-04	Normal				abs	0,0
3	Rn3	a	1/s	0,124705229	Normal				abs	5,56315723E-03
4	omega	a	1	1,04949803	Normal				abs	0,128852960
5	etaSr	a	1	0,897185115	Normal				abs	8,97185114E-02
6	etaY	a	1	0,8406250	Normal				abs	8,406250E-02
7	Rn1	a	1/s	0,1670	Normal				abs	1,72723285E-03
8	Rn2	a	1/s	4,030E-02	Normal				abs	9,53065230E-04
9	eps2	a	1/Bq/s	0,214266934	Normal				abs	1,28275467E-02
10	q	u		1,20	Normal				abs	0,0
11	lamS89	u	1/s	1,590E-07	Normal				abs	0,0
12	tm1	u	s	60000,0	Normal				abs	0,0

Eingabe von Kovarianzen/Korrelationen:

n	SymbolA	SymbolB	Typ	Formel	Wert
1					

Berechnung der Unsicherheiten

Abb. B4: Werte und Unsicherheiten für das direkt auswertbare Verfahren J-Sr-89/Sr-90-ALUFT-01

Durch Klicken auf die Schaltfläche „Berechnung der Unsicherheiten“ wird die Berechnung gestartet, die schließlich zu den Werten für die aktive Ergebnisgröße, die beigeordnete Standardunsicherheit und die charakteristischen Grenzen führt.

Gesamtes Messergebnis für c ₈₉ :		Erweiterungsfaktor k: 1,0	
Wert der Ergebnisgröße:	1,31286E-03 Bq/m ³	Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950	
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,40496E-04 Bq/m ³	Erkennungs- und Nachweisgrenze für c₈₉ :	
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	10,702 %	Erkennungsgrenze (EKG):	1,6970E-04 Bq/m ³ Iterationen: 1
Beste Schätzwerte nach Bayes:	<input checked="" type="checkbox"/> min. Überdeck.-Intervall	Nachweisgrenze (NWG):	2,6062E-04 Bq/m ³ Iterationen: 4
Wert der Ergebnisgröße:	1,31286E-03 Bq/m ³	k_alpha=3,000, k_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ	
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,40496E-04 Bq/m ³		
untere Bereichsgrenze:	1,03749E-03 Bq/m ³		
obere Bereichsgrenze:	1,58822E-03 Bq/m ³		

Abb. B5: Tabellenblatt „Resultate“ für die Aktivitätskonzentration von Sr-89, die beigeordnete Standardunsicherheit und die dazugehörigen charakteristischen Grenzen

Diese Berechnung muss für die zweite Ergebnisgröße wiederholt werden. Hierfür wird zunächst die zweite Ergebnisgröße über den Menüpunkt „Bearbeiten – Selektieren Ergebnisgröße“ ausgewählt. Bei Neuanlegen des Projektes wird das Tabellenblatt „Gleichungen“ automatisch aktiviert, um die fehlenden Symbole für Netto- und Bruttozählrate für die neue aktive Ergebnisgröße eingeben zu können (siehe Abbildung B6).

Laden Symbole(2) aus der ergänzten Symboltabelle

Aktive Ergebnisgröße: c₉₀

Selektion Netto- und Brutto-Zählraten-Symbole: Netto-Zählrate: Rn2 Brutto-Zählrate: Rb2 Alles übernehmen

Abb. B6: Beispiel für die aktive Ergebnisgröße 2 (orange Ellipse)

Es wird wie oben beschrieben weiter verfahren. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abbildung B7 wiedergegeben.

Gesamtes Messergebnis für c ₉₀ :		Erweiterungsfaktor k: 1,0	
Wert der Ergebnisgröße:	1,11311E-04 Bq/m ³	Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950	
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,69029E-05 Bq/m ³	Erkennungs- und Nachweisgrenze für c₉₀ :	
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	15,185 %	Erkennungsgrenze (EKG):	4,0311E-06 Bq/m ³ Iterationen: 1
Beste Schätzwerte nach Bayes:	<input checked="" type="checkbox"/> min. Überdeck.-Intervall	Nachweisgrenze (NWG):	-1,4317E+05 Bq/m ³ Iterationen: 5
Wert der Ergebnisgröße:	1,11311E-04 Bq/m ³	k_alpha=3,000, k_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ	
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,69029E-05 Bq/m ³		
untere Bereichsgrenze:	7,81822E-05 Bq/m ³		
obere Bereichsgrenze:	1,44441E-04 Bq/m ³		

Abb. B7: Tabellenblatt „Resultate“ für die Aktivitätskonzentration von Sr-90, die beigeordnete Standardunsicherheit und die dazugehörigen charakteristischen Grenzen

B.3 Einfaches Modell mit linearer Entfaltung

B.3.1 Initiierung der Methode der linearen Entfaltung

Das in Abschnitt 3.1 beschriebene Beispiel kann auch mit linearer Entfaltung berechnet werden. Die hierfür im Textfenster „Gleichungen“ zu definierenden Bestimmungsgleichungen sind im Gegensatz zu Abbildung B1 kürzer und prägnanter, da sie in UR integrierte Funktionen (hier `Linfit`) mit den darin enthaltenen Parametern (`Fitp1`, `Fitp2`) nutzen (siehe Abbildung B8).

Anmerkung:

Im vorliegenden Fall werden zwei Ergebnisgrößen betrachtet, deren Werte über Fitfunktionen mit den Parametern als `Fitp1` und `Fitp2` berechnet werden. Falls eine dritte Ergebnisgröße berechnet werden soll, die ebenfalls einer Fitfunktion unterliegt, muss ein Parameter `Fitp3` eingeführt werden.

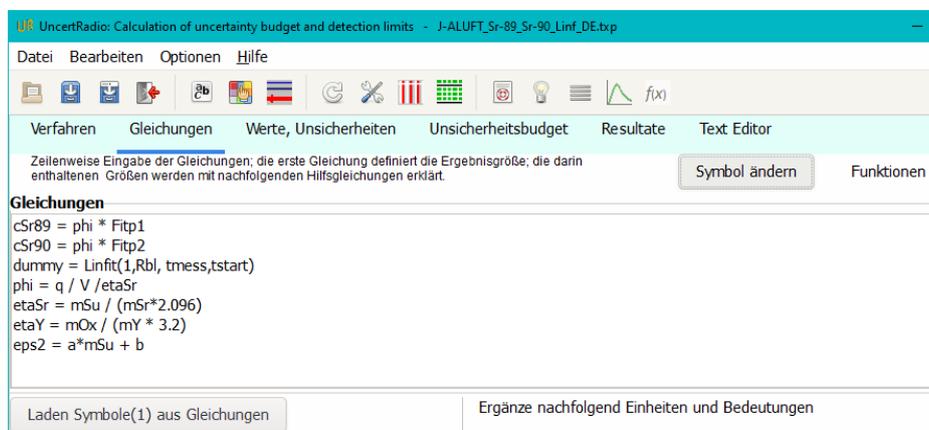


Abb. B8: Gleichungen für das Anwendungsbeispiel aus Abschnitt 3.1 bei Anwendung der Methode der linearen Entfaltung

Die Ausführung des Verfahrens der linearen Entfaltung wird durch die Verwendung der `Linfit`-Funktion initiiert:

```
dummy = Linfit(1, Rbl, tmess, tstart)
```

Diese Funktion hat vier Argumente:

- das erste Argument, die Zahl 1, bleibt fest.
- Das Symbol `Rbl` stellt einen Blindwert dar. Wird die Blindwertzählrate, bzw. Netto-Blindwertzählrate nicht verwendet, ist ihr einfach ein sehr kleiner Wert zuzuordnen, beispielsweise 10^{-10} s^{-1} ; seine Unsicherheit kann gleich Null gesetzt werden.
- Die Symbole `tmess` und `tstart` stehen für die Messdauer bzw. für eine Startzeit; ihnen werden im Verlaufe der Auswertung die entsprechenden Werte für die Startzeit aus der Messreihe der Zählraten zugewiesen (siehe Abschnitt B.3.3).

Anmerkung:

Die Symbolnamen `tmess`, `tstart` und `Rbl` sind feste Namen und dürfen nicht geändert werden.

B.3.2 Aufstellung der Linfit-Funktion über den Dialog „Vorgaben zur Ausführung der Anpassung“

Der Dialog für die Fitfunktionen (Abbildung B9) öffnet sich, sobald die Schaltfläche „Laden Symbole(1) aus Gleichungen“ gedrückt wird; er kann auch über das Symbol  in der Werkzeugleiste geöffnet werden. Die Elemente des Dialogs werden im Folgenden erläutert.

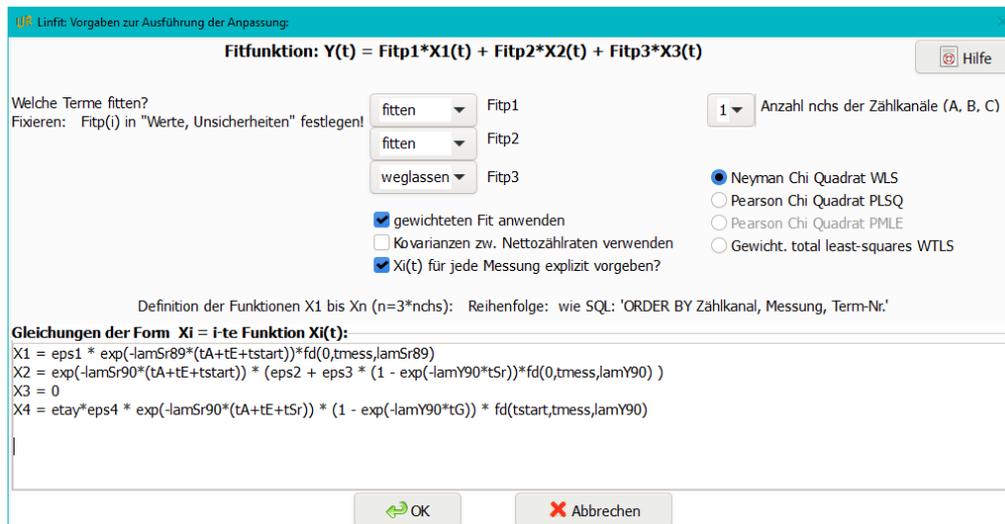


Abb. B9: Dialog „Vorgaben zur Ausführung der Anpassung“

B.3.2.1 Erläuterungen zum linearen Modell im Dialogfenster

Im oberen Teil des Dialogs (siehe Abbildung B9) werden die Details des Modells der Auswertung festgelegt. Zur Erläuterung des Modells des vorgestellten Beispiels sind in Tabelle B1 die möglichen Schreibweisen zur Ermittlung der Werte der Ergebnisgrößen A_{Sr89} und A_{Sr90} zusammengestellt. Im Dialog ist in der ersten Zeile das allgemeine lineare Modell in der verkürzten Schreibweise 3 wiedergegeben.

Tab. B1: Zusammenstellung der möglichen Schreibweisen der Modellgleichungen, entnommen [1]

Schreibweise 1 Gleichungssystem	Schreibweise 2 Matrixschreibweise	Schreibweise 3 Summenformel
$R_{n,1} \cong A_{Sr-89} \cdot f_{Sr-89,1} + A_{Sr-90} \cdot f_{Sr-90,1}$ $R_{n,2} \cong A_{Sr-89} \cdot f_{Sr-89,2} + A_{Sr-90} \cdot f_{Sr-90,2}$	$\begin{pmatrix} R_{n,1} \\ R_{n,2} \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} f_{Sr-89,1} & f_{Sr-90,1} \\ f_{Sr-89,2} & f_{Sr-90,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{Sr-89} \\ A_{Sr-90} \end{pmatrix}$	$R_{n,i} \cong \sum_{k=1}^2 f_{i,k} \cdot A_k$

Anmerkung:

In der Schreibweise 3 ist i der Laufindex der Messung und k der Index für die betrachteten Radionuklide, der in UncertRadio maximal 3 sein kann.

Die Schreibweise 2 der Tabelle B1 entspricht der Gleichung (14). Nach Ausklammern des Faktors η_{Sr} aus der Matrix in Gleichung (14), der in allen Elementen enthalten ist, wird Gleichung (B1) erhalten:

$$\begin{pmatrix} R_{n,Sr-Sulfat} \\ R_{n,Y-Oxalat} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \cdot f_1 & f_2 \cdot (\varepsilon_2 + \varepsilon_3 \cdot f_3 \cdot f_6) \\ 0 & \eta_Y \cdot \varepsilon_4 \cdot f_2 \cdot f_5 \cdot f_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{V \cdot \eta_{Sr}}{q_R} \cdot c_{Sr-89} \\ \frac{V \cdot \eta_{Sr}}{q_R} \cdot c_{Sr-90} \end{pmatrix} \quad (B1)$$

Die Elemente der 2×2-Matrix aus Gleichung (B1) werden im Dialog mit x_1 , x_2 , x_3 und x_4 entsprechend Gleichung (B2) bezeichnet.

$$\begin{pmatrix} R_{n,Sr-Sulfat} \\ R_{n,Y-Oxalat} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 \\ x_3 & x_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{V \cdot \eta_{Sr}}{q_R} \cdot c_{Sr-89} \\ \frac{V \cdot \eta_{Sr}}{q_R} \cdot c_{Sr-90} \end{pmatrix} \quad (B2)$$

Anmerkung:

Der Faktor $V \cdot \eta_{Sr} / q_R$ in den Gleichungen (B1) und (B2) taucht mit seinem Kehrwert als Hilfsgröße ϕ_i in der vierten Gleichungszeile des Tabellenblatts „Gleichungen“ auf.

B.3.2.2 Erläuterungen zum Bereich „Gleichungen der Form $\xi_i = i$ -te Funktion $\xi_i(t)$ “ im Dialogfenster

Für die Elemente der 2×2-Matrix aus Gleichung (B2) sind im unteren Textfenster des Dialogs die zugehörigen Gleichungen einzugeben. Alle Variablen in den Formeln der vier x_i müssen in die Liste der Symbole übernommen werden (analog zu Abbildung B2). Im betrachteten Anwendungsfall gehören die Gleichungen x_1 und x_2 zur Messung des Strontiumsulfatpräparats, die Gleichungen x_3 und x_4 zur Messung des Yttriumoxalatpräparats.

Für die Startzeiten $t_{start(i)}$ – das sind im Allgemeinen die Zeitdifferenzen zwischen einer Fällung und dem Beginn der i -ten Messung gilt im vorliegenden Fall: Da je eine Messung an zwei verschiedenen Präparaten (Strontiumsulfat und Yttriumoxalat) zu unterschiedlichen Zeiten erfolgt, liegt keine „gemeinsame“ Abklingkurve vor. Daher sind den beiden Ergebnisgrößen verschiedene Werte von t_{start} zugeordnet, $t_{start} = t_{SR}$ für die Messung des Strontiumsulfatpräparats und $t_{start} = t_Y$ für diejenige des Yttriumoxalatpräparats.

Anmerkung:

Im Gegensatz zum vorliegenden Fall liegt eine „gemeinsame“ Abklingkurve vor, wenn ihre Parameter durch Messung eines einzigen Messpräparats bestimmt und daraus alle Ergebnisgrößen berechnet werden. In diesem Fall sind die Werte $t_{start(i)}$ für die verschiedenen Ergebnisgrößen identisch. Dies trifft für die Sr-89/Sr-90-Bestimmung nach Abschnitt 3.2 bzw. Anhang C zu.

B.3.2.3 Erläuterungen zu den auswählbaren Elementen im Dialogfenster

Im mittleren Bereich des Dialogfensters in Abbildung B9 stehen mehrere auswählbare Elemente zur Verfügung.

B.3.2.3.1 Kombinationsfelder

Kombinationsfelder werden für die einzelnen Fitparameter $\text{Fitp}(i)$ des Modells und für die Anzahl der Zählkanäle (A, B, C), die unterschiedliche Energiebereiche in Impulshöhenspektren repräsentieren, eingesetzt. Dabei stehen für die Fitparameter drei Möglichkeiten zur Verfügung (vgl. Tabelle B2). Die maximale Anzahl der Zählkanäle beträgt drei.

Tab. B2: Auswahlmöglichkeiten für die Fitparameter

Auswahl	Beschreibung
fitten	Die Fitparameter werden an das Modell der Auswertung mit den Vorgaben aus dem Dialogfenster angepasst, d. h. nach [1: Gl. (40) und Gl. (41)] berechnet.
fixieren	Dem Fitparameter $\text{Fitp}(i)$ wird im Tabellenblatt „Werte, Unsicherheiten“ ein fester Wert zugewiesen [Kapitel 7.11.4 der UR-Hilfe]. Die zu fittenden Parameter werden an die Differenzfunktion aus gemessener Abklingkurve minus fixierter Abklingkurve ($\text{Fitp}(i) * X_i(t)$) angepasst.
weglassen	Der Fitparameter wird für das Modell der Auswertung nicht benötigt und wird deshalb im Fitverfahren nicht berücksichtigt.

B.3.2.3.2 Optionsfelder

Mit den Optionsfeldern kann zwischen vier Verfahren gewählt werden, um die Abweichung zwischen dem Modell der Auswertung und den Messwerten zu minimieren:

- dem Verfahren „Neyman Chi Quadrat“ als klassisches Standardverfahren WLS (weighted least squares); siehe auch Abschnitte 3.6.2 und 3.6.3;
- dem Verfahren „Pearson Chi Quadrat“ (PLSQ), falls die Zählraten weniger als zehn Impulse pro Kanal betragen; siehe auch Abschnitte 3.6.2 und 3.6.3;
- dem Verfahren „Poisson maximum likelihood estimation“ (PMLE), wenn die Zählraten weniger als zehn Impulse pro Kanal betragen, siehe Abschnitt 3.6.2 und weiterführend Kapitel 7.4.3 der UR-Hilfe und Literatur [8: Abschnitt 5.7];
- dem Verfahren „Gewicht. total least-squares“ (WTLS), siehe die Kapitel 6.3 und 7.6 der UR-Hilfe. Es berücksichtigt als einziges direkt die Unsicherheiten der Funktionen $X_i(t)$ sowie auch Kovarianzen zwischen ihnen [1: Anhang C.2]. Es handelt sich um ein speziell entwickeltes, sehr rechenaufwändiges Verfahren der Unsicherheitsfortpflanzung [16]. Die Fitparameter werden hierbei iterativ berechnet.

In den meisten Anwendungsfällen führt die Anwendung von Verfahren a) bereits zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

B.3.2.3.3 Auswahlkästchen

Es stehen drei Auswahlkästchen zur Verfügung:

- a) „gewichteten Fit anwenden“: Ist zu aktivieren, wenn mit der Kovarianzmatrix aus den gemessenen Werten gearbeitet werden soll [1: Abschnitt 3.2]. Ist dieses Kästchen deaktiviert, wird ein ungewichteter Fit durchgeführt; in diesem Zusammenhang wird auf die Gleichungen (60) und (61) verwiesen.

Anmerkung:

Im Anwendungsbereich dieser Messanleitungen sollte dieses Kästchen grundsätzlich aktiviert werden.

- b) „Kovarianzen zw. Nettozählraten“: Ist zu aktivieren, wenn lediglich ein Wert der Nulleffektzählrate bestimmt wurde, der von allen Bruttozählraten der Messpräparate abgezogen wird.

- c) „ $X_i(t)$ für jede Messung explizit vorgeben?“: Ist auszuwählen, wenn beispielsweise für verschiedene Messungen unterschiedliche Zählausbeuten verwendet werden.

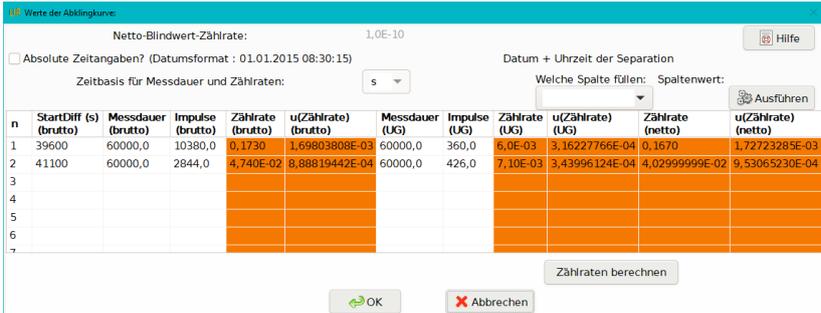
B.3.3 Dialogfenster zur Eingabe der Werte einer Abklingkurve

Im Tabellenblatt „Werte, Unsicherheiten“ werden die Werte mit ihren Unsicherheiten für alle Größen, die sich nicht auf die gemessenen Zählraten beziehen, eingetragen. Über die Schaltfläche „Berechnung der Unsicherheiten“ wird das in Abbildung B10 gezeigte Dialogfenster geöffnet, in das die zählratenbezogenen Werte eingetragen werden.

Anmerkung:

Das Dialogfenster erscheint immer nach Betätigen der Schaltfläche „Berechnung der Unsicherheiten“. Es kann aber auch über das Symbol  in der Werkzeugleiste separat aufgerufen werden.

a)



Netto-Blindwert-Zählrate: 1,0E-10

Absolute Zeitangaben? (Datumsformat : 01.01.2015 08:30:15)

Zeitbasis für Messdauer und Zählraten: s

Datum + Uhrzeit der Separation: 03.01.2022 08:30:15

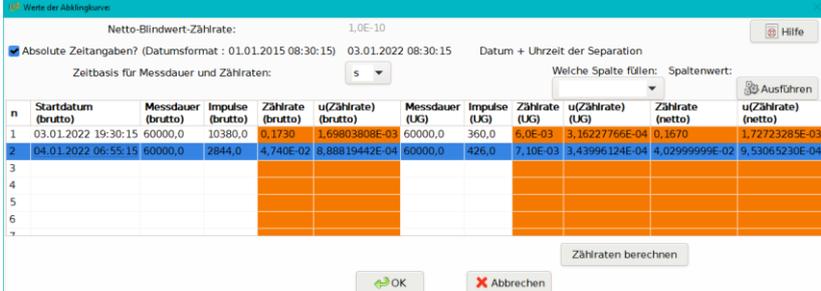
Welche Spalte füllen: Spaltenwert:

n	StartDiff (s) (brutto)	Messdauer (brutto)	Impulse (brutto)	Zählrate (brutto)	u(Zählrate) (brutto)	Messdauer (UG)	Impulse (UG)	Zählrate (UG)	u(Zählrate) (UG)	Zählrate (netto)	u(Zählrate) (netto)
1	39600	60000,0	10380,0	0,1730	1,69803808E-03	60000,0	360,0	6,0E-03	3,16227766E-04	0,1670	1,72723285E-03
2	41100	60000,0	2844,0	4,740E-02	8,88819442E-04	60000,0	426,0	7,10E-03	3,43996124E-04	4,02999999E-02	9,53065230E-04
3											
4											
5											
6											
7											

Zählraten berechnen

OK Abbrechen

b)



Netto-Blindwert-Zählrate: 1,0E-10

Absolute Zeitangaben? (Datumsformat : 01.01.2015 08:30:15)

Zeitbasis für Messdauer und Zählraten: s

Datum + Uhrzeit der Separation: 03.01.2022 08:30:15

Welche Spalte füllen: Spaltenwert:

n	Startdatum	Messdauer (brutto)	Impulse (brutto)	Zählrate (brutto)	u(Zählrate) (brutto)	Messdauer (UG)	Impulse (UG)	Zählrate (UG)	u(Zählrate) (UG)	Zählrate (netto)	u(Zählrate) (netto)
1	03.01.2022 19:30:15	60000,0	10380,0	0,1730	1,69803808E-03	60000,0	360,0	6,0E-03	3,16227766E-04	0,1670	1,72723285E-03
2	04.01.2022 06:55:15	60000,0	2844,0	4,740E-02	8,88819442E-04	60000,0	426,0	7,10E-03	3,43996124E-04	4,02999999E-02	9,53065230E-04
3											
4											
5											
6											
7											

Zählraten berechnen

OK Abbrechen

Abb. B10: Dialogfenster zur Eingabe der „Werte der Abklingkurve“. Bezogen auf den Zeitpunkt der Abtrennung ist bei den Zeitangaben zwischen (a) einer Zeitdifferenz „StartDiff“ in Sekunden oder (b) einer absoluten Zeitangabe mit Datum und Uhrzeit zu wählen.

In der Tabelle des Dialogfensters sind in den Spalten

- „StartDiff (s) (brutto)“ bzw. „Startdatum (brutto)“,
- „Messdauer (brutto)“,
- „Impulse (brutto)“,
- „Messdauer (UG)“ und
- „Impulse (UG)“

die entsprechenden Werte einzutragen.

Die Eingabe der Zeitangaben für die Zeitspanne zwischen Abtrennung und Messbeginn kann entweder direkt in Sekunden (Variante a) oder über die Eingabe eines vollständigen Datums mit Uhrzeit (Variante b) erfolgen. Variante b) erfordert zusätzlich die Angabe des Abtrennungszeitpunkts; die Differenzbildung erfolgt softwareintern.

Anmerkung:

Falls die in die Tabellenspalten mit weißem Hintergrund einzutragenden Werte bereits in einer Exceldatei vorliegen, können die Excelspalten als Spaltenblöcke als Ganzes in die jeweils linke obere Zelle des entsprechenden Blocks in diesem Dialog hineinkopiert und von dort mit der Eingabetaste über den Spaltenblock ausgedehnt werden.

Über die Schaltfläche „Zählraten berechnen“ werden die Werte und Unsicherheiten für die Bruttozählrate, die Nulleffektzählrate und die Nettozählraten berechnet.

Sind die in einer Spalte einzutragenden Werte gleich, vereinfacht sich deren Eingabe, indem zunächst im Listenfeld „Welche Spalte füllen?“ rechts über der Tabelle die auszufüllende Spalte selektiert wird. Der einzugebende Spaltenwert wird rechts neben dem Listenfeld eingetragen und die Spalte über die Schaltfläche „Ausführen“ mit dem Spaltenwert ausgefüllt.

Anmerkung:

Bei der Auswahl im Listenfeld sind die Spaltennummern hinterlegt. Dabei bedeutet 3 die Spalte „Messdauer (brutto)“, 4 die Spalte „Impulse (brutto)“, 7 die Spalte „Messdauer (UG)“ und 8 die Spalte „Impulse (UG)“.

B.3.3.2 Abschluss der Berechnungen

Wenn die Dateneingabe in den Dialogen der Abbildungen B9 und B10 erfolgt ist, sind die Werte und Unsicherheiten weiterer unabhängiger Eingangsgrößen, wie in Anhang A.2.3 beschrieben, einzutragen. Die anschließende Berechnung führt in Abhängigkeit von der gewählten Ergebnisgröße zu den Ergebnissen, die in den Abbildungen B11 und B12 gezeigt werden.



Abb. B11: Resultatseite für die Aktivitätskonzentration von Strontium-89 nach Anwendung der linearen Entfaltung



Abb. B12: Resultatseite für die Aktivitätskonzentration von Strontium-90 nach Anwendung der linearen Entfaltung

B.3.4 Vergleich der Auswerteverfahren

Werden die Ergebnisse der direkten Auswertung mit den Ergebnissen aus der Anwendung der linearen Entfaltung verglichen, sollte sich eine gute Übereinstimmung zeigen (siehe Tabelle B3).

Tab. B3: Ergebnisse von Sr-90 und Sr-89 mit den beiden Auswerteverfahren

Ergebnisgröße	Explizites Modell ^{a)}	Modell mit linearer Entfaltung ^{b)}
Aktivitätskonzentration $c_{\text{Sr-89}}$	1,313 E-03 Bq·m ³	1,313 E-03 Bq·m ³
Standardunsicherheit $u(c_{\text{Sr-89}})$	1,405 E-04 Bq·m ³	1,405 E-04 Bq·m ³
Erkennungsgrenze $c_{\text{Sr-89}}^*$	1,697 E-04 Bq·m ³	1,697 E-04 Bq·m ³
Nachweisgrenze $c_{\text{Sr-89}}^\#$	2,606 E-04 Bq·m ³	2,606 E-04 Bq·m ³
Aktivitätskonzentration $c_{\text{Sr-90}}$	1,113 E-04 Bq·m ³	1,113 E-04 Bq·m ³
Standardunsicherheit $u(c_{\text{Sr-90}})$	1,690 E-05 Bq·m ³	1,690 E-05 Bq·m ³
Erkennungsgrenze $c_{\text{Sr-90}}^*$	4,031 E-06 Bq·m ³	4,031 E-06 Bq·m ³
Nachweisgrenze $c_{\text{Sr-90}}^\#$	6,985 E-06 Bq·m ³	6,985 E-06 Bq·m ³

^{a)} in UncertRadio hinterlegtes Projekt J-ALUFT-Sr89-Sr90_V2_DE.txp

^{b)} in UncertRadio hinterlegtes Projekt J-ALUFT-Sr-89_Sr-90_Linf_DE.txp

Für den Fall, dass eine Abweichung von mehr als einem Prozent auftritt, sollten zunächst die in den Projekten hinterlegten Gleichungen geprüft werden. Ist die Abweichung damit nicht erklärbar, müssen andere Prüfungen herangezogen werden, beispielsweise:

- Prüfung des expliziten Verfahrens mit dem einfachen Layoutgenerator (siehe Anhang F);
- Prüfung der Verfahren mit der auf dem Tabellenblatt „Resultate“ angebotenen Monte Carlo-Simulation;
- Prüfung der Verfahren mit einer anderen Software, z. B. mit der Software R;
- Softwarefunktionstest über den Menüpunkt „Optionen“ – „QC-Batch-Test“. Er prüft die hinterlegten Projektdateien gegen hinterlegte Prüfwerte. Sollten hier mehr als null unbekannte Abweichungen auftreten, kann ein Softwarefehler vorliegen (siehe Abbildung B13). In diesem Fall ist der Anbieter zu kontaktieren.

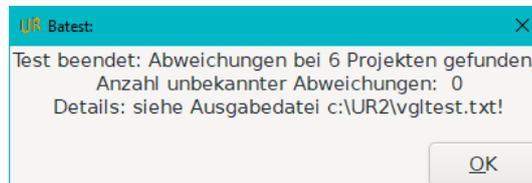


Abb. B13: Ergebnisfenster des QC-Batch-Tests zur Prüfung der Funktionalität von UncertRadio

Anhang C

Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Sr-89 und Sr-90 mit Sr-85 als Tracer über LSC-Messung in drei Messkanälen

C.1 Allgemeines

Dieser Anhang bezieht sich auf das Anwendungsbeispiel in Abschnitt 3.2 zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 mit Hilfe eines Messverfahrens mit LSC in drei Messkanälen („Energiefenster“). Zur Bestimmung der chemischen Strontiumausbeute wird der Probe Sr-85 als Tracer zugegeben. Nach der Sr-/Y-Abtrennung wächst das Zerfallsprodukt Y-90 aus dem Sr-90 nach. Mit der LSC-Messung wird ein Summenspektrum erhalten, wobei die vier Radionuklide mit jeweils unterschiedlichen Beträgen zu den Zählraten in den drei Messkanälen beitragen (Abbildung C1). Üblicherweise werden zehn Messungen durchgeführt, wobei jeweils die Impulsanzahlen in den drei Energiefenstern registriert werden. Eine Auswertung wäre auch nach einer Messung möglich; allerdings wird dabei eine höhere Nachweisgrenze in Kauf genommen.

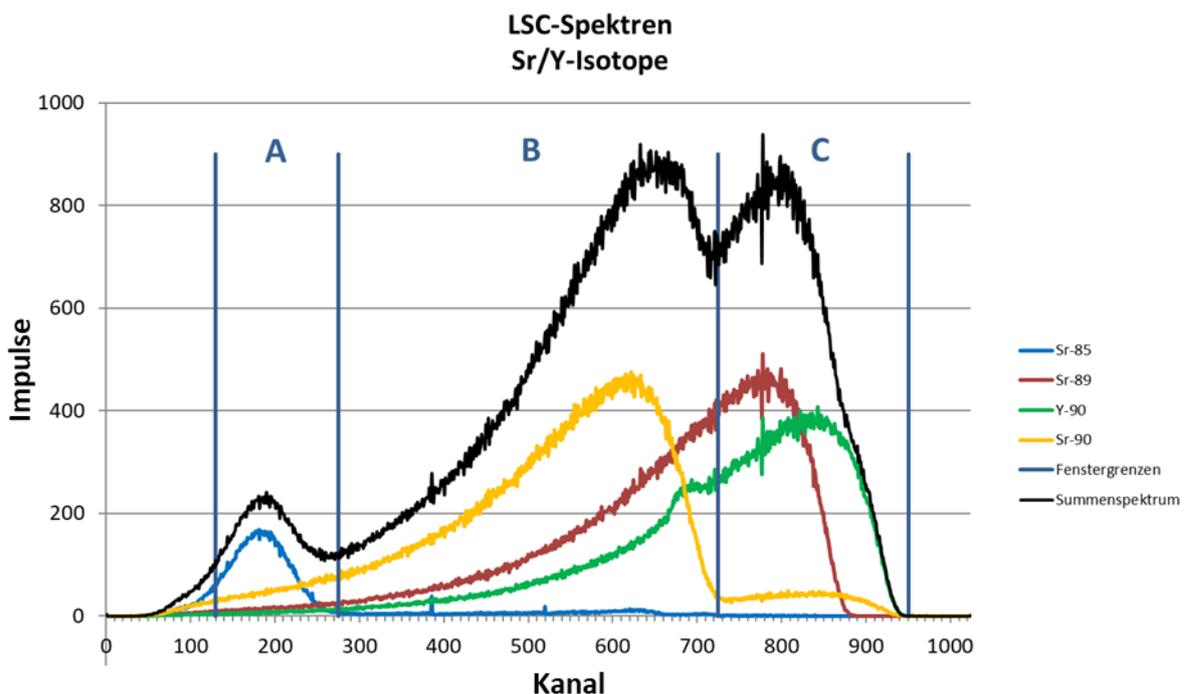


Abb. C1: Summenspektrum einer LSC-Messung, das sich aus den charakteristischen Impulshöhenspektren der einzelnen Strontiumisotope und Y-90 zusammensetzt

C.2 Modell der Auswertung

Das hier zur Auswertung eingesetzte Verfahren der linearen Entfaltung soll die Aktivitätskonzentrationen der Strontiumisotope Sr-89 und Sr-90 bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme berechnen. Dazu müssen die Sr-89- und Sr-90-Aktivitäten sowie die Aktivität des Tracers Sr-85 zum Zeitpunkt der Sr-/Y-Abtrennung ermittelt werden.

Deshalb wird anfangs die Anzahl der Ergebnisgrößen auf „3“ eingestellt, d. h. für Sr-89, Sr-90 und Sr-85. Somit gibt es insgesamt drei Fitparameter $Fit_p(i)$. Die Gleichungen zur Berechnung der Ergebnisgrößen werden in Abbildung C2 gezeigt.

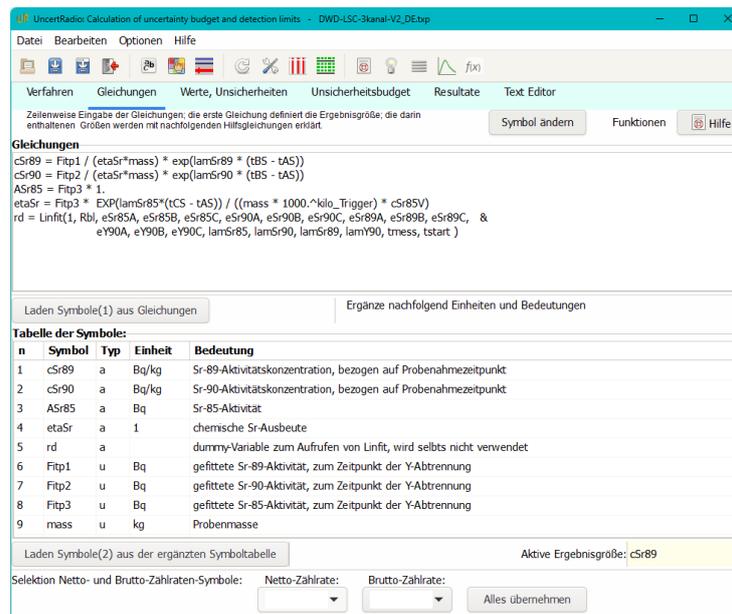


Abb. C2: Modell der Auswertung für die Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Sr-89 und Sr-90 sowie der Aktivität von Sr-85.

In Abbildung C3 ist das Dialogfenster, das nach dem Aufruf `Linfit(...)` erscheint, gezeigt.

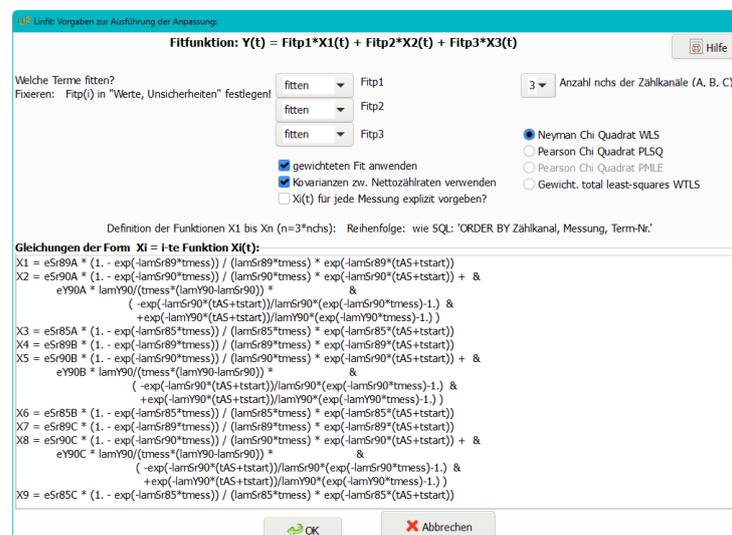


Abb. C3: Dialog zur Charakterisierung des Modells der linearen Entfaltung

Für die lineare Entfaltung werden neun Gleichungen der Abklingfunktionen (x_1 bis x_9) benötigt, da die Abklingfunktion für jede der drei Ergebnisgrößen in jedem der drei Messkanäle zu berücksichtigen ist. Für das Beispiel gilt:

- Die Anzahl der Zählkanäle ist auf drei zu setzen.
- Alle drei Fitparameter müssen auf „fitten“ eingestellt sein.
- Gleichungen x_1 bis x_3 entsprechen den drei Ergebnisgrößen im Messkanal A.
- Gleichungen x_4 bis x_6 entsprechen den drei Ergebnisgrößen im Messkanal B.
- Gleichungen x_7 bis x_9 entsprechen den drei Ergebnisgrößen im Messkanal C.

Anmerkung:

Um die Gleichungen voneinander unterscheiden zu können, werden an die Symbolnamen der Nachweiswahrscheinlichkeiten die Bezeichnung des jeweiligen Messkanals angehängt, z. B. e_{Sr89A} für Sr-89 im Messkanal A. Für detaillierte Hinweise zum Dialogfenster siehe auch Abschnitte B.3.1 und B.3.2 des Anhangs B.

C.3 Dateneingabe und Rechnungen

Die aus zehn Messungen in den einzelnen Messkanälen A, B und C erhaltenen Werte werden sukzessive in ein weiteres Dialogfenster übertragen (siehe Abbildung C4). Dabei entsprechen in Abbildung C4 die Zeilen 1 bis 10 den zehn Messwerten im Messkanal A, die Zeilen 11 bis 20 den zehn Messwerten im Messkanal B und die Zeilen 21 bis 30 den zehn Messwerten im Messkanal C. Die in der Spalte „StartDiff(s)/brutto“ – Zeitdifferenzen in Sekunden der einzelnen Messungen zur Sr-Y-Abtrennung – der eingetragenen Werte wiederholen sich nach jeder zehnten Zeile.

Anmerkung:

Für detaillierte Hinweise zum Dialogfenster siehe auch Abschnitte B.3.3 des Anhangs B.

n	StartDiff (s) (brutto)	Messdauer (brutto)	Impulse (brutto)	Zählrate (brutto)	u(Zählrate) (brutto)	Messdauer (UG)	Impulse (UG)	Zählrate (UG)	u(Zählrate) (UG)	Zählrate (netto)	u(Zählrate) (netto)
1	0.	7200,0	12849,0	1,78458333	1,57435319E-02	7200,0	177,0	2,45833333E-02	1,84779649E-03	1,75999990	1,58515977E-02
2	7920.	7200,0	12905,0	1,79236111	1,57778022E-02	7200,0	175,0	2,43055556E-02	1,83732730E-03	1,76805546	1,58844205E-02
3	15840.	7200,0	12931,0	1,79597222	1,57936882E-02	7200,0	180,0	2,50E-02	1,86338998E-03	1,77097212	1,59032326E-02
4	23760.	7200,0	13152,0	1,82666667	1,59280791E-02	7200,0	178,0	2,47222222E-02	1,85300890E-03	1,80194434	1,60355027E-02
5	31680.	7200,0	13222,0	1,83638889	1,59704105E-02	7200,0	168,0	2,33333333E-02	1,80020575E-03	1,81305546	1,60715510E-02
6	39600.	7200,0	12956,0	1,79944444	1,58089481E-02	7200,0	183,0	2,54166667E-02	1,87885406E-03	1,77402768	1,59202052E-02
7	47520.	7200,0	12865,0	1,78680556	1,57533310E-02	7200,0	193,0	2,68055556E-02	1,92950611E-03	1,75999990	1,58710564E-02
8	55440.	7200,0	12814,0	1,77972222	1,57220750E-02	7200,0	178,0	2,47222222E-02	1,85300890E-03	1,75499990	1,58308965E-02
9	63360.	7200,0	13059,0	1,813750	1,58716641E-02	7200,0	185,0	2,56944444E-02	1,88909133E-03	1,78805546	1,59836915E-02
10	71280.	7200,0	12770,0	1,77361111	1,56950900E-02	7200,0	148,0	2,05555556E-02	1,68965626E-03	1,75305546	1,57857472E-02
11	0.	7200,0	161533,0	22,4351389	5,58210669E-02	7200,0	397,0	5,51388889E-02	2,76734151E-03	22,3799999	5,58892006E-02
12	7920.	7200,0	161704,0	22,4588889	5,58506054E-02	7200,0	352,0	4,88888889E-02	2,60578653E-03	22,4099999	5,59113606E-02
13	15840.	7200,0	161706,0	22,4591667	5,58509508E-02	7200,0	354,0	4,91666667E-02	2,61317885E-03	22,4099999	5,59120506E-02
14	23760.	7200,0	161297,0	22,4023611	5,57802747E-02	7200,0	377,0	5,23611111E-02	2,69673442E-03	22,3499999	5,58454243E-02
15	31680.	7200,0	161024,0	22,3644444	5,57330498E-02	7200,0	392,0	5,44444444E-02	2,74985970E-03	22,3099999	5,58008474E-02
16	39600.	7200,0	161292,0	22,4016667	5,57794101E-02	7200,0	372,0	5,16666667E-02	2,67879188E-03	22,3499999	5,58436972E-02
17	47520.	7200,0	160890,0	22,3458333	5,57098525E-02	7200,0	402,0	5,83333333E-02	2,78471356E-03	22,2899999	5,57794101E-02
18	55440.	7200,0	161125,0	22,3784722	5,57505259E-02	7200,0	349,0	4,84722222E-02	2,59465857E-03	22,3299999	5,58023664E-02
19	63360.	7200,0	161420,0	22,4194444	5,58015388E-02	7200,0	428,0	5,94444444E-02	2,87335686E-03	22,3099999	5,58754678E-02
20	71280.	7200,0	161576,0	22,4411111	5,58284962E-02	7200,0	368,0	5,11111111E-02	2,66435085E-03	22,3899999	5,59023664E-02
21	0.	7200,0	86441,0	12,0056944	4,08345143E-02	7200,0	257,0	3,56944444E-02	2,22655827E-03	11,9699999	4,08951724E-02
22	7920.	7200,0	86638,0	12,0330556	4,08810190E-02	7200,0	238,0	3,30555556E-02	2,14267342E-03	11,9999999	4,09371319E-02

Abb. C4: Dialog zur Eingabe von Start-Datum/Uhrzeit, Messdauer und Impulsanzahlen für die Bruttomessungen und für den/die Nulleffektmessung/en für jede einzelne Messung.

In einem weiteren Dialog (Abbildung C5) werden die Werte und Unsicherheiten der übrigen Eingangsgrößen eingegeben.

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - DWD-LSC-3kanal-V2_DE.exp

Textzelle für das Editieren einer längeren Formel

Tabelle der Werte, Unsicherheiten:

n	Symbol	Typ	Einheit	Wert	Verteilg	StdUnsFormel	StdUnsWert	Halbbreite	abs/rel	abs.Std.Uns.
1	cSr89	a	Bq/kg	10898,6601	Normal				abs	1734,84368
2	cSr90	a	Bq/kg	1005,06572	Normal				abs	0,0
3	ASr85	a	Bq	3,02056534	Normal				abs	0,0
4	etaSr	a	1	1,06154810	Normal				abs	1,79732647E-02
5	rd	a		2,28410362	Normal				abs	0,373370537
6	Fitp1	u	Bq	2,28410362	Normal				abs	0,373370537
7	Fitp2	u	Bq	20,9323174	Normal				abs	0,131490719
8	Fitp3	u	Bq	3,02056534	Normal				abs	4,30711599E-02
9	mass	u	kg	2,0060E-02	Normal		8,190E-05		abs	8,190E-05
10	lamSr89	u	1/s	1,58650E-07	Normal				abs	0,0
11	tBS	u	s	31807080,0	Normal				abs	0,0
12	tAS	u	s	2679300,0	Normal				abs	0,0
13	lamSr90	u	1/s	7,6266660E-10	Normal				abs	0,0

Eingabe von Kovarianzen/Korrelationen:

n	SymbolA	SymbolB	Typ	Formel	Wert
1	Fitp1	Fitp2	correlation		-9,103905E-01
2	Fitp2	Fitp3	correlation		-4,831312E-01
3	Fitp1	Fitp3	correlation		3,545014E-01
4					
5					
6					

Berechnung der Unsicherheiten

Abb. C5: Dialog zur Eingabe von weiteren bekannten Eingangsgrößen und ihren beige-ordneten Unsicherheiten.

Die Fitresultate können im Tabellenblatt „Text-Editor“ nach Betätigung des Symbols  in der Werkzeugleiste angezeigt werden (siehe Abbildung C6). Der Bezug der Parameter a_1 , a_2 und a_3 zu den Ergebnisgrößen der einzelnen Radionuklide ist durch die Definition der Funktionen x_1 bis x_9 in Abbildung C3 gegeben. Die Werte der Parameter a_i und deren relative Unsicherheiten r_{ai} ($i = 1, 2, 3$) der ermittelten Aktivitätswerte von Sr-89, Sr-90 und Sr-85 werden als Parameter $Fitp1$, $Fitp2$ und $Fitp3$ in die Liste der Symbole übernommen (Abbildung C5). Die zwischen den Fitparametern bestehenden Korrelationskoeffizienten werden in dem in Abbildung C5 gezeigten Dialog automatisch in die Tabelle „Eingabe von Kovarianzen/Korrelationen“ eingetragen.

ifit= 1 1 1
 Ergebnis der Abklingkurven-Analyse (mit Kovarianzen): Verfahren: WLS
 $LinFit(t) = a1 \cdot X1(t) + a2 \cdot X2(t) + a3 \cdot X3(t)$

i	t (m)	X1(t)	X2(t)	X3(t)	MetRate (cps)	rUnc. (%)	LinFit (cps)	relDev (%)	tTest
1	0.00	0.01046	0.05635	0.18986	1.7599999	0.90	1.7769004	-1.0	-1.0
2	132.00	0.01045	0.05635	0.18968	1.7680555	0.90	1.7763030	-0.5	-0.5
3	264.00	0.01043	0.05635	0.18949	1.7709721	0.90	1.7757061	-0.3	-0.3
4	396.00	0.01042	0.05635	0.18931	1.8019443	0.89	1.7751097	1.5	1.5
5	528.00	0.01041	0.05635	0.18912	1.8130555	0.89	1.7745139	2.2	2.2
6	660.00	0.01039	0.05635	0.18893	1.7740277	0.90	1.7739187	0.0	0.0
7	792.00	0.01038	0.05635	0.18875	1.7599999	0.90	1.7733240	-0.8	-0.8
8	924.00	0.01037	0.05635	0.18856	1.7549999	0.90	1.7727299	-1.0	-1.0
9	1056.00	0.01036	0.05635	0.18838	1.7880555	0.89	1.7721364	0.9	0.9
10	1188.00	0.01034	0.05635	0.18820	1.7530555	0.90	1.7715433	-1.0	-1.1
11	0.00	0.20940	1.04185	0.02471	22.3799999	0.25	22.3612609	0.1	0.2
12	132.00	0.20914	1.04185	0.02468	22.4099999	0.25	22.3604945	0.2	0.5
13	264.00	0.20887	1.04184	0.02466	22.4099999	0.25	22.3597279	0.2	0.5
14	396.00	0.20861	1.04184	0.02463	22.3499999	0.25	22.3589613	-0.0	-0.1
15	528.00	0.20835	1.04183	0.02461	22.3099999	0.25	22.3581947	-0.2	-0.5
16	660.00	0.20809	1.04183	0.02458	22.3499999	0.25	22.3574280	-0.0	-0.1
17	792.00	0.20783	1.04182	0.02456	22.2899999	0.25	22.3566613	-0.3	-0.7
18	924.00	0.20757	1.04182	0.02454	22.3299999	0.25	22.3558947	-0.1	-0.3
19	1056.00	0.20730	1.04181	0.02451	22.3599999	0.25	22.3551280	0.0	0.1
20	1188.00	0.20704	1.04181	0.02449	22.3899999	0.25	22.3543614	0.2	0.4
21	0.00	0.26918	0.54037	0.00707	11.9699999	0.34	11.9474366	0.2	0.4
22	132.00	0.26904	0.54037	0.00707	11.9999999	0.34	11.9466549	0.4	0.9
23	264.00	0.26890	0.54037	0.00706	12.0099999	0.34	11.9458732	-0.5	1.0
24	396.00	0.26877	0.54037	0.00705	11.9599999	0.34	11.9450889	0.1	0.2
25	528.00	0.26783	0.54037	0.00705	11.9299999	0.34	11.9443047	-0.1	-0.2
26	660.00	0.26749	0.54037	0.00704	11.8299999	0.34	11.9435197	-1.0	-1.9
27	792.00	0.26716	0.54037	0.00703	11.8599999	0.34	11.9427340	-0.4	-0.7
28	924.00	0.26682	0.54037	0.00703	11.9299999	0.34	11.9419477	-0.1	-0.2
29	1056.00	0.26649	0.54037	0.00702	11.9199999	0.34	11.9411607	-0.2	-0.3
30	1188.00	0.26615	0.54037	0.00701	11.9899999	0.34	11.9403731	0.4	0.8

LinFit: a1= 2.2841036 a2= 20.9323174 a3= 3.0205653 (in cps angegeben !)
 ra1= 16.346 ra2= 0.628 ra3= 1.426 (in % angegeben !)
 CHI2R= 1.272E+00

Abb. C6: Fitresultate für die Abklingkurven in den einzelnen Messkanälen A, B und C.

In Abbildung C7 wird der Wert für die spezifischen Sr-89-Aktivität mit ihrer beigeordneten Unsicherheit und den berechneten charakteristischen Grenzen gezeigt.

Gesamtes Messergebnis für cSr89:

- Wert der Ergebnisgröße: 10839, Bq/kg
- erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1735,1 Bq/kg
- relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 16,008 %

Beste Schätzwerte nach Bayes:

- Wert der Ergebnisgröße: 10839, Bq/kg
- erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1735,1 Bq/kg
- untere Bereichsgrenze: 7438,2 Bq/kg
- obere Bereichsgrenze: 14239, Bq/kg

Erweiterungsfaktor k: 1,0
 Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für cSr89:

- Erkennungsgrenze (EKG): 2919, Bq/kg Iterationen: 1
- Nachweisgrenze (NWG): 5797, Bq/kg Iterationen: 4

k_alpha=1,645, k_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

WLS: Standardunsicherheiten des Fitparameters:

- aus LS-Analyse: 0,37337 Bq
- aus Unsicherheitsfortpflanzung: 0,37125 Bq
- reduziertes Chi-Quadrat: 1,3067

Monte Carlo Simulation:

- Anzahl der simul. Messungen: 10000
- Anzahl der Runs: 1
- primärer Messwert: 0,0 Bq/kg
- Unsichh. primärer Messwert: 0,0 Bq/kg
- Wert der Ergebnisgröße: 0,0 Bq/kg
- erweiterte Unsicherheit: 0,0 Bq/kg
- relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 0,0 %
- untere Bereichsgrenze: 0,0 Bq/kg
- obere Bereichsgrenze: 0,0 Bq/kg
- Erkennungsgrenze (EKG): 0,0 Bq/kg
- Nachweisgrenze (NWG): 0,0 Bq/kg

aktiver Run: IT: 0 Start MC

Abb. C7: Tabellenblatt „Resultate“ für die spezifische Sr-89-Aktivität, ihrer beigeordneten Unsicherheit und den charakteristischen Grenzen

Eine entsprechende Seite kann für die Sr-90-Ergebnisgröße aufgerufen werden (siehe Abschnitt B.2 in Anhang B). Mit Hilfe des Fitparameters $Fitp_3$ für Sr-85 wird lediglich die chemische Ausbeute berechnet, wie aus den Gleichungen in Abbildung C2 ersichtlich ist.

Anhang D

Auswertung einer mit Beiträgen von Störnukliden überlagerten Y-90-Abklingkurve

D.1 Allgemeines

Dieser Anhang bezieht sich auf das Anwendungsbeispiel im Abschnitt 3.3, bei dem eine Y-90-Abklingkurve diskutiert wird, die durch weitere im Messpräparat vorhandene Radionuklide gestört ist. Konkrete Anwendungsfälle sind die Verfahren G-Sr-90-FISCH-01 und D-Sr-90-MWASS-01.

Die Besonderheit dieses Beispiels besteht darin, dass neben dem Radionuklid Y-90 noch zwei Störnuklide, ein kurzlebige und ein langlebige, im Modell der Auswertung berücksichtigt werden können. Das langlebige Störnuklid liefert einen zusätzlichen Beitrag, der wie eine Erhöhung des Nulleffekt erscheint; das kurzlebige Störnuklid lässt hingegen die Zählrate der ersten Messung gegenüber den nachfolgenden Messungen überhöht erscheinen. Aus den Beiträgen der Störnuklide stellen keine separaten Ergebnisgrößen dar; sie dienen lediglich der korrekten Anpassung der Abklingkurve an die Y-90-Messdaten. Die einzige Ergebnisgröße des Verfahrens ist die aus dem Y-90-Messpräparat ermittelte spezifische Aktivität des Strontium-90.

D.2 Modell der Auswertung

Für die Berechnungen mit UncertRadio werden Bestimmungsgleichungen benötigt, die sich auf Gleichung (D1) beziehen, die wiederum eine Erweiterung der in Abschnitt 3.3 gezeigten Gleichung (34) darstellt (siehe Abbildung D1; darin bedeutet $R_n = R_{Y-90}^0$).

$$a_{\text{Sr-90}} = R_{Y-90}^0 \cdot \frac{e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_p}}{\varepsilon_{Y-90} \cdot \eta_Y \cdot \frac{m_{\text{SrA}}}{1000} \cdot F_a} \quad (\text{D1})$$

Da die spezifische Aktivität die einzige Ergebnisgröße ist, wird das Ergebnis der `Linfit`-Anwendung direkt der Nettozählrate R_n zugeordnet. Es werden keine Variablen `Fitp(i)` explizit angelegt.

Anmerkung:

Die Erstellung der Bestimmungsgleichungen in UncertRadio ist in Anhang A.2.2 bzw. in Anhang B.3.1 detailliert erläutert. Dort finden sich auch ausführliche Erläuterungen zu der in den Gleichungen auftretenden Funktion `Linfit(...)`.

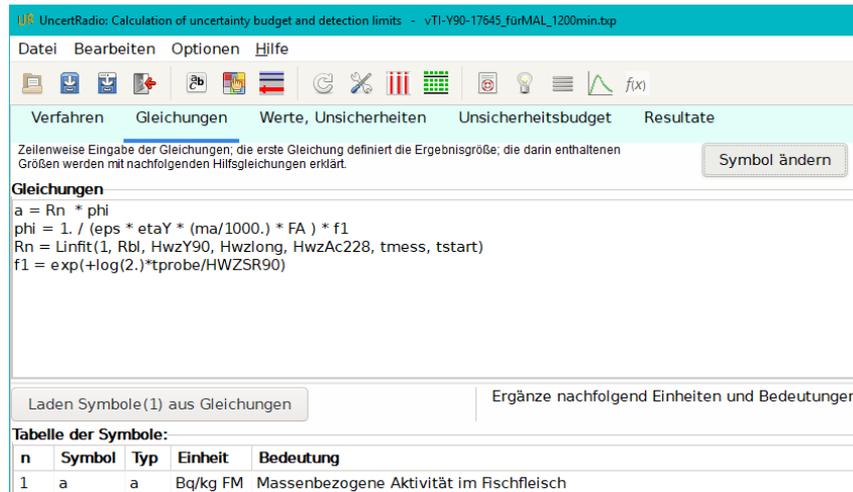


Abb. D1: Modell der Auswertung für die Bestimmung der spezifischen Aktivität von Sr-90 mittels linearer Auswertung unter zu Hilfenahme einer mit Störnukliden überlagerten Y-90-Abklingkurve.

In Abbildung D2 ist das Dialogfenster mit den zum Fitten der Störnuklide und des Y-90 benötigten Gleichungen der Abklingfunktionen x_1 bis x_3 , das nach dem Aufruf `Linfit(...)` erscheint, gezeigt.

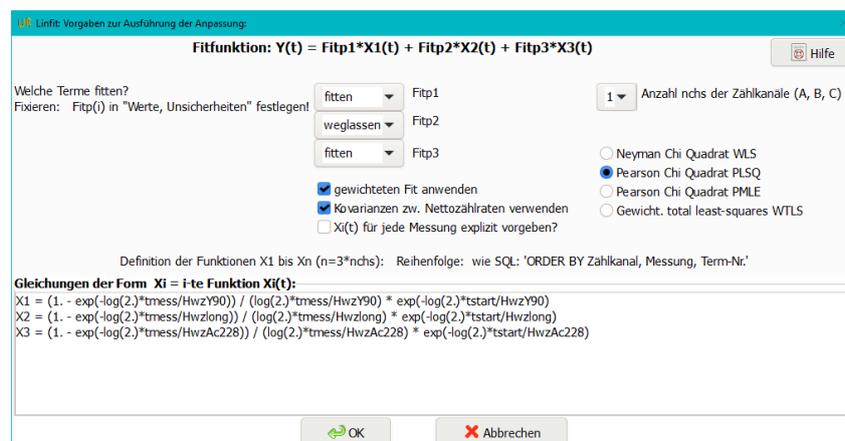


Abb. D2: Dialog zur Definition des Modells der linearen Entfaltung.

In Abbildung D2 werden mit den Gleichungen für x_1 , x_2 und x_3 die Abklingfaktoren definiert: Y-90-Abklingkorrektur (x_1) sowie nach Bedarf verwendbare Abklingkorrekturen für ein langlebiges Störnuklid (x_2) und für ein kürzerlebigeres Störnuklid (x_3), hier Ac-228. Das Abklingen während der Messung ist in den angegebenen Formeln jeweils einbezogen.

Die aus sechs Messungen erhaltenen Werte werden sukzessive in ein weiteres Dialogfenster übertragen (siehe Abbildung D3).

Abb. D3: Dialog zur Eingabe von Start-Datum/Uhrzeit, Messdauer und Impulsanzahlen in den weißen Spalten für die Bruttomessungen und für den/die Nulleffektmessung/en für jede einzelne Messung.

In einem weiteren Dialog (Abbildung D4) können die Werte und Unsicherheiten der verbleibenden Eingangsgrößen eingegeben werden.

n	Symbol	Typ	Einheit	Wert	Verteil	StdUnsFomel	StdUnsWert	Halbreite	abs/rel	abs.Std.Uns.
1	a	a	Bq/kg FM	1,16530703E-03	Normal				abs	1,43233579E-04
2	phi	a		0,502653331	Normal				abs	1,23140431E-02
3	Rn	a	1/s	2,31831156E-03	Normal				abs	2,79237840E-04
4	f1	a		1,03593797	Normal				abs	8,99511049E-05
5	eps	u		0,41040	Normal		1,0E-02		rel	4,1040E-03
6	etaY	u		0,87870	Normal		2,0E-02		rel	1,75740E-02
7	ma	u	g	77,840	Normal		3,0E-02		abs	3,0E-02
8	FA	u		73,420	Normal		1,0E-02		rel	0,73420
9	Rbl	u	1/s	4,666700E-04	Normal		2,83330E-05		abs	2,83330E-05
10	HwzY90	u	s	230550,0	Normal		112,30		abs	112,30
11	Hwzlong	u	s	1,0E+14	Normal				abs	0,0
12	HwzAc228	u	s	22144,0	Normal				abs	0,0
13	tmess	u	s	72000,0	Normal				abs	0,0

Abb. D4: Dialog zur Eingabe von weiteren bekannten Eingangsgrößen und ihren beige-ordneten Unsicherheiten. Die Eingabe erfolgt in die Zellen mit weißem Hintergrund.

Die Fitresultate können im Tabellenblatt „Text-Editor“ nach Betätigung des Symbols  in der Werkzeugleiste angezeigt werden (siehe Abbildung D5). Der Bezug der Parameter a_1 , a_2 und a_3 zur Ergebnisgröße und den eventuell vorhandenen Störnukliden ist durch die Definition der Funktionen x_1 , x_2 und x_3 in Abbildung D2 gegeben.

Abzulesen sind in Abbildung D5 der Parameterwert a_1 für Y-90 und die dazugehörige relative Unsicherheit r_{a1} in Prozent. Damit erhält die Zählrate zum Zeitpunkt $t = 0$ folgenden Wert:

$$R_{Y-90}(0) = (0,00232 \pm 12,05 \cdot 0,00232/100) s^{-1} = (0,00232 \pm 0,00028) s^{-1}$$

Ergebnis der Abklingkurven-Analyse (mit Kovarianzen): Verfahren: PLSQ
 $\text{LinFit}(t) = a_1 \cdot X_1(t) + a_2 \cdot X_2(t) + a_3 \cdot X_3(t)$

i	t (m)	X1(t)	X2(t)	X3(t)	NetRate (cps)	rUnc. (%)	LinFit (cps)	relDev (%)	uTest
1	469.00	0.82623	0.00000	0.16458	0.0058276	5.80	0.0058740	-0.8	-0.1
2	1669.00	0.66541	0.00000	0.01728	0.0020221	12.27	0.0019583	3.3	0.2
3	2869.00	0.53589	0.00000	0.00181	0.0014387	16.06	0.0012860	11.9	0.6
4	4069.00	0.43159	0.00000	0.00019	0.0007443	28.11	0.0010051	-25.9	-1.1
5	5269.00	0.34758	0.00000	0.00002	0.0009110	23.57	0.0008063	13.0	0.4
6	6469.00	0.27993	0.00000	0.00000	0.0004110	48.14	0.0006490	-36.7	-1.1

LinFit: a1= 0.0023183 a2= 0.0000000 a3= 0.0240524 (in cps angegeben !)
 ra1= 12.045 ra2= 0.000 ra3= 9.837 (in % angegeben !)
 Chi2R= 9.402E-01

Abb. D5: Fitresultate für die an die sechs Messwerten angepasste Y-90-Abklingkurve (Spalte NetRate), die sich aus den Beiträgen von Y-90 (Spalte X1(t)) und der schnell abklingenden Störkomponente (Spalte X3(t)) zusammensetzt.

D.3 Vorgehensweise für eine Optimierung der Anpassung

Im Folgenden wird das Vorgehen zur Auswahl der optimalen Variante aus Kombinationen von verschiedenen Fitbeiträgen erläutert.

In Abbildung D6 werden grafische Darstellungen von drei möglichen Kombinationen von zwei Störnukliden und Y-90 auf die Y-90-Abklingkurve sowie die korrespondierenden Fitresultate gezeigt.

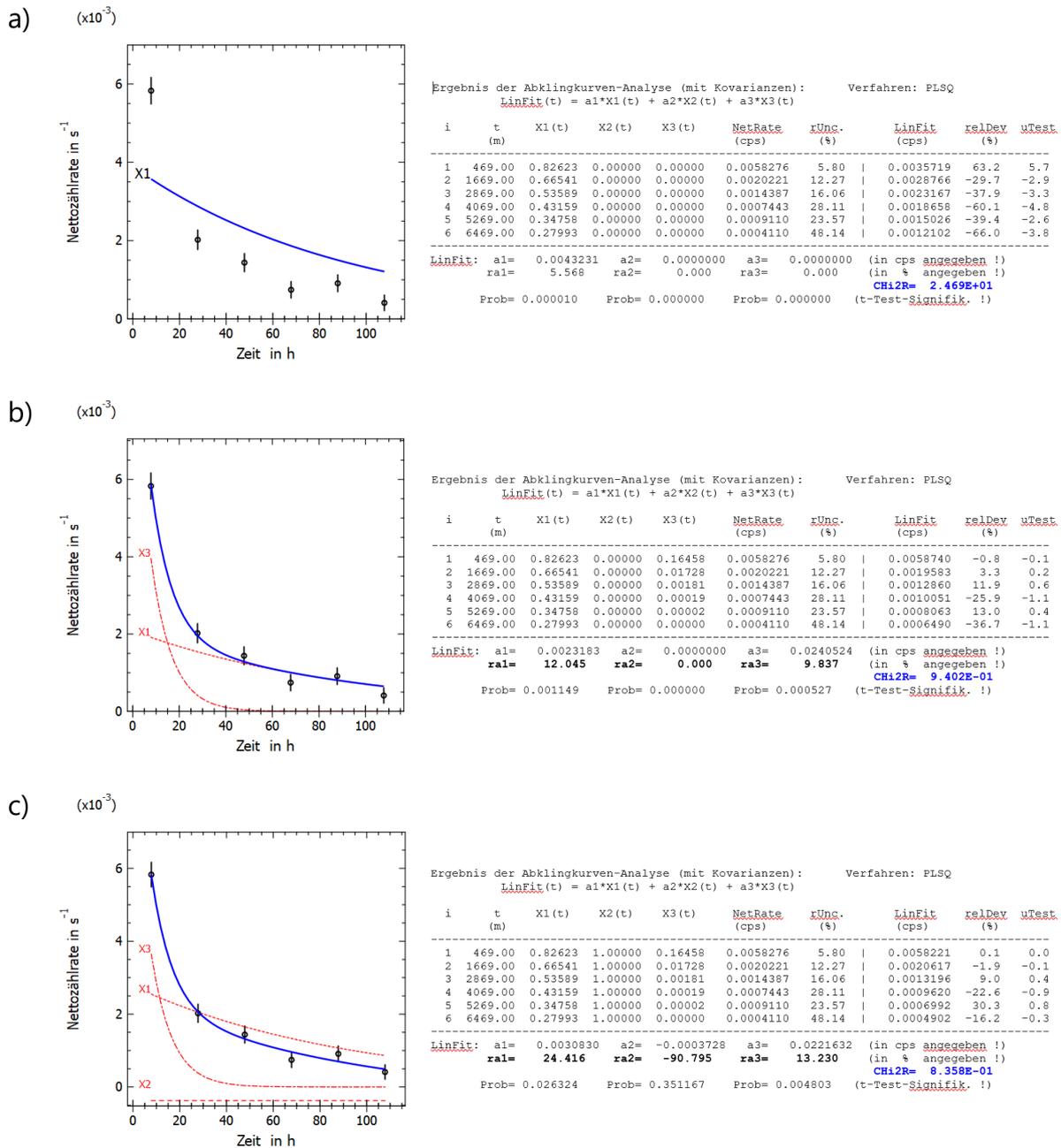


Abb. D6: Grafische Darstellungen der gemessenen Nettozählraten und deren Standardunsicherheiten, wobei gilt:
 blau: an die Nettozählraten gefittete Abklingkurve;
 rot: berechnete Abklingkurven der Einzelkomponenten – Y-90 (X1), schnell abklingendes Störnuklid (X3) sowie eine praktisch konstante Abklingkurve (X2), die im Beispiel negative Werte annimmt;
 sowie Abbildung der den Abklingkurven zugrundeliegende Wertetabellen.

Die Auswahl der optimalen Variante wird unter Verwendung der Grafiken, der reduzierten Chi-Quadrat-Werte χ_r^2 (in UncertRadio mit Chi2r bezeichnet) und der relativen Unsicherheit des Y-90-Fitparameters a1 wie folgt vorgenommen:

1. Vergleich der χ_r^2 -Werte

Die Fit-Variante „Y-90 allein“ (Abbildung D6a) hat den größten χ_r^2 -Wert und damit die schlechteste Anpassung an die vorliegenden Messwerte. Die χ_r^2 -Werte der beiden anderen Anpassungen sind niedriger, aber ähnlich groß. In diesem Fall werden die relativen Unsicherheiten der Y-90-Fitparameter miteinander verglichen.

2. Vergleich der relativen Unsicherheiten der Ergebnisgrößen

Die Variante „Y-90 plus schnell abklingendes Störnuklid“ (Abbildung D6b) hat im vorliegenden Beispiel die deutlich geringere relative Unsicherheit, so dass dies die optimale Variante darstellt.

Anmerkung:

- a) Der Erwartungswert und die Varianz von χ_r^2 sind $E(\chi_r^2) = E(\chi^2/v) = 1$ und $\text{Var}(\chi_r^2) = 2/v$, worin v die Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnet. Im Fall einer perfekten Anpassung beträgt der Wert des reduzierten χ_r^2 -Werts etwa 1. Bei einem Wert signifikant größer als 1 ist entweder das zugrunde gelegte Modell der Auswertung ungeeignet oder die Messunsicherheiten wurden unterschätzt, bei einem Wert signifikant kleiner als 1 wurden Messunsicherheiten überschätzt. Die Aussagen zu den Messunsicherheiten leiten sich aus Abschnitt 3.6.2 Gleichung (64) ab, wo sie im Nenner auftreten.
- b) Der Beitrag einer Störkomponente mit großer Halbwertszeit steht in Konkurrenz zur Nulleffektzählrate. Er ist signifikant und wird berücksichtigt, wenn sein Beitrag positiv und größer als der Konfidenzbereich des Nulleffektes ist. Ein Beispiel ist das Auftreten von Th-234 (Halbwertszeit 24,1 Tage) im Yttrium-messpräparat einer Meerwasserprobe nach einer unvollständigen Y-Abtrennung.

Anhang E

Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium in Luft nach Probeentnahme mit Gaswaschflaschen

E.1 Allgemeines

Das hier gezeigte Beispiel basiert auf dem Verfahren in [7], das im Wesentlichen dem Beispiel aus Abschnitt 3.4 entspricht. Hier werden die Messungen in den ersten drei Gaswaschflaschen zur Berechnung der Aktivitätskonzentrationen von Tritium als Wasserdampf (HTO) und Tritium in Form von anderen chemischen Verbindungen (HT) herangezogen, wobei der Konversionsofen zwischen der zweiten und dritten Gaswaschflasche positioniert ist.

E.2 Modell der Auswertung

Das Gleichungssystem der gemessenen Nettozählraten $R_{n,i}$ mit zwei Unbekannten, hier den gesuchten Aktivitätskonzentrationen c_{HT} und c_{HTO} , lautet nach Gleichung (E1)

$$R_{n,i} = c_{HT} \cdot X_1(i) + c_{HTO} \cdot X_2(i) \quad \text{mit } i = 1, 2, 3 \quad (\text{E1})$$

oder in Matrixschreibweise nach Gleichung (E2)

$$\begin{pmatrix} R_{n,a} \\ R_{n,b} \\ R_{n,c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & h_a \\ 0 & h_b \\ g_c & h_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{HT} \\ c_{HTO} \end{pmatrix} \quad \text{entsprechend } \mathbf{x} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{y} \quad (\text{E2})$$

Anmerkung:

Gleichung (E1) basiert auf Gleichung (52) und Gleichung (E2) auf Gleichung (53) des Abschnitts 3.4, jedoch mit Tausch der Summanden bzw. Tausch der Spaltenvektoren. Zudem werden im Verfahren nach [7] nur drei Gaswaschflaschen eingesetzt, so dass die in Gleichung (53) enthaltenen Größen $R_{n,d}$, h_d und g_d entfallen.

Nach Gleichung (E2) werden die gesuchten Aktivitätskonzentrationen unter Verwendung des Aufrufs von `Linfit` mit linearer Entfaltung berechnet. `Linfit` stellt diese in Form der Fitparameter `Fitp1`, `Fitp2` bereit. Der Fitparameter `Fitp3` wird hier nicht genutzt, sondern als Platzhalter (`dummy`) mitgeführt. Abbildung E1 zeigt das Modell der Auswertung.

Anmerkung:

Für detaillierte Hinweise zu `Linfit` und den Fitparametern `Fitpx` siehe auch Abschnitte B.3.1 und B.3.2 des Anhangs B.

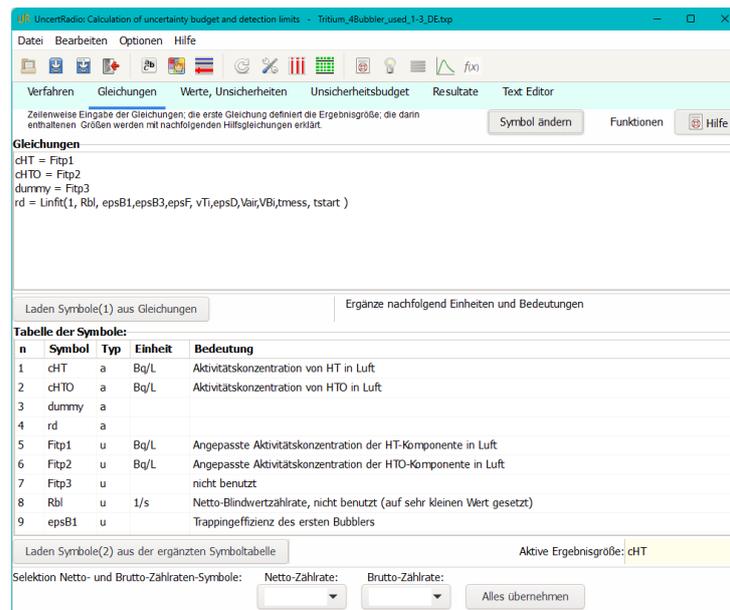


Abb. E1: Modell der Auswertung für die Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von HTO und HT in Luft; die lineare Entfaltung erfolgt mit dem Aufruf von `Linfit`.

Zum besseren Verständnis sind in Tabelle E1 die in der UR-Projektdatei verwendeten Variablen, die sich auf [7] beziehen, den Symbolen aus Abschnitt 3.4 zugeordnet.

Tab. E1: Zuordnung der in der UR-Projektdatei verwendeten Variablen, die sich auf das Verfahren von [7] beziehen, und den Symbolen nach Abschnitt 3.4

Variable in UR-Projektdatei	Symbol nach Abschnitt 3.4
epsB1, epsB3	ϵ_W
Vair	V_L
vTi	$V_{aq, i}$
VBi	$V_{W, i}$
epsD	ϵ_{LSC}

In Abbildung E2 wird der Dialog zur Definition des Modells der linearen Entfaltung gezeigt. Da in diesem Beispiel keine Abklingkurven bearbeitet werden, muss hier das Häkchen „Xi(t) für jede Messung explizit vorgeben?“ aktiviert werden. Das bedeutet, dass die Matrixelemente der Ansprechmatrix A aus Gleichung (E2) zeilenweise untereinander in das Dialogfenster geschrieben werden. Tabelle E2 zeigt die Funktionen $x1(i)$ und $x2(i)$, die zu den jeweiligen Aktivitätskonzentrationen und den Spaltenvektoren nach Gleichung (E2) gehören, Abbildung E2 das entsprechende UR-Dialogfenster.

Tab. E2: Funktionen $x_1(i)$ und $x_2(i)$, die in den Dialog des Fitmodells eingehen

Zeile i in A	Matrizelemente als Funktion $X_i(t)$	zu c_{HT} gehöriger Spaltenvektor g	zu c_{HTO} gehöriger Spaltenvektor h
1	X_1	0	
	X_2		h_a
2	X_3	0	
	X_4		h_b
3	X_5	g_c	
	X_6		h_c

Linfit: Vorgaben zur Ausführung der Anpassung

Fitfunktion: $Y(t) = \text{Fitp1} \cdot X_1(t) + \text{Fitp2} \cdot X_2(t) + \text{Fitp3} \cdot X_3(t)$

Welche Terme fitten?
 Fixieren: Fitp(i) in "Werte, Unsicherheiten" festlegen!

fitten Fitp1
 fitten Fitp2
 weglassen Fitp3

1 Anzahl nchs der Zahlkanäle (A, B, C)

Neyman Chi Quadrat WLS
 Pearson Chi Quadrat PLSQ
 Pearson Chi Quadrat PMLE
 Gewicht. total least-squares WTLS

gewichteten Fit anwenden
 Kovarianzen zw. Nettozählraten verwenden
 $X_i(t)$ für jede Messung explizit vorgeben?

Definition der Funktionen X_1 bis X_n ($n=3 \cdot nchs$): Reihenfolge: wie SQL: 'ORDER BY Zahlkanal, Messung, Term-Nr.'

Gleichungen der Form $X_i = i$ -te Funktion $X_i(t)$:

$X_1 = 0.0$
 $X_2 = \text{epsB1} \cdot \text{Vair} \cdot \text{vTI} \cdot \text{epsD} / \text{VBi}$
 $X_3 = 0.0$
 $X_4 = (1 - \text{epsB1}) \cdot \text{epsB3} \cdot \text{Vair} \cdot \text{vTI} \cdot \text{epsD} / \text{VBi}$
 $X_5 = \text{epsF} \cdot \text{epsB3} \cdot \text{Vair} \cdot \text{vTI} \cdot \text{epsD} / \text{VBi}$
 $X_6 = (1 - \text{epsB1}) \cdot (1 - \text{epsB3}) \cdot \text{epsB3} \cdot \text{Vair} \cdot \text{vTI} \cdot \text{epsD} / \text{VBi}$

OK Abbrechen

Abb. E2: Dialog zur Definition des Modells der linearen Entfaltung. Es sind die ersten beiden Fitparameter auf „fitten“ einzustellen.

Im Gleichungssystem in Gleichung (E1) werden die R_{n_i} als abhängige Größen betrachtet; die Elemente $x_1(i)$ und $x_2(i)$ aus Tabelle E2 sind dagegen unabhängige Größen. Zwischen den unabhängigen Matrizelementen x_1 bis x_6 treten jedoch Kovarianzen auf, die dadurch bedingt sind, dass einige Eingangsgrößen mit Unsicherheiten in mehr als einer Formel auftreten. In diesem Fall können das in [1: Anhang C.2] beschriebene Verfahren oder das Verfahren der gewichteten totalen Least-squares (WTLS) zur Auswertung herangezogen werden. Im vorliegenden Beispiel wird das Fitverfahren „Gewicht. Total least-squares WTLS“ angewandt.

Anmerkung:

Für detaillierte Hinweise zum Dialogfenster siehe auch Abschnitt B.3.2.3.2 des Anhangs B.

E.3 Dateneingabe und Rechnungen

In Abbildung E3 wird der Dialog zum Eintragen der in den Gaswaschflaschen 1 bis 3 gemessenen Tritium-Zählraten gezeigt. Da in diesem Anwendungsbeispiel Abklingkurven nicht betrachtet werden, sind hier in der Spalte „StartDiff (s) (brutto)“ beliebige Werte einzutragen, die bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden, im Beispiel die Werte 1, 2 und 3.

n	StartDiff (s) (brutto)	Messdauer	Impulse (brutto)	Zählrate (brutto)	u(Zählrate) (brutto)	Messdauer	Impulse (UG)	Zählrate (UG)	u(Zählrate) (UG)	Zählrate (netto)	u(Zählrate) (netto)
1	1	1800,0	1801615,0	1000,89722	0,745690293	1800,0	114,0	6,33333333E-02	5,93171014E-03	1000,83389	0,745713884
2	2	1800,0	546650,80	303,694889	0,410754650	1800,0	114,0	6,33333333E-02	5,93171014E-03	303,631556	0,410797478
3	3	1800,0	4571587,0	2539,77056	1,18784832	1800,0	114,0	6,33333333E-02	5,93171014E-03	2539,70722	1,18786313
4											
5											
6											

Abb. E3: Dialog zur Eingabe von Start-Datum/Uhrzeit, Messdauer und Impulsanzahlen für die Bruttomessungen und für den/die Nulleffektmessung/en für jede einzelne Messung. Zählraten und Standardunsicherheiten werden von der Software berechnet.

Die zwischen den Fitparametern auftretenden Kovarianzen werden im Tabellenblatt „Werte, Unsicherheiten“ von der Software automatisch eingetragen (siehe Abbildung E4).

Anmerkung:

Für detaillierte Hinweise zu den Kovarianzen siehe auch Abschnitt C.3 des Anhangs C.

n	Symbol	Typ	Einheit	Wert	Verteilung	StUnsFormel	StUnsWert	Halbbreite	abs/rel	abs.Std.Uns.
1	chT	a	Bq/L	22,98699992	Normal				abs	1,50177222
2	chTD	a	Bq/L	10,00000021	Normal				abs	0,0
3	dumny	a		0,0	Normal				abs	0,0
4	rd	a		22,98699992	Normal				abs	1,50177222
5	Ftp1	u	Bq/L	22,98699992	Normal				abs	1,50177222
6	Ftp2	u	Bq/L	10,00000021	Normal				abs	0,557490302
7	Ftp3	u		0,0	Normal				abs	0,0
8	Rbl	u	1/s	1,0E-08	Normal				abs	0,0
9	epsB1	u		0,7210	Normal		1,50E-02		rel	1,08150E-02
10	epsB3	u		0,7840	Normal		1,0E-02		rel	3,844E-03
11	epsF	u		0,9890	Normal		3,30E-02		rel	3,26370E-02
12	vTi	u	L	5,0E-03	Normal		1,0E-02		rel	5,0E-05
13	epsD	u		0,43980	Normal		2,0E-02		rel	8,7960E-03

n	SymbolA	SymbolB	Typ	Formel	Wert
1	Ftp1	Ftp2	correlation		8,578307E-01
2	Ftp2	Ftp3	correlation		0,0E+00
3	Ftp1	Ftp3	correlation		0,0E+00
4					
5					
6					

Abb. E4: Dialog zur Eingabe von Eingangsgrößen und ihren beigeordneten Unsicherheiten sowie von bekannten Kovarianzen/Korrelationen.

Tab. E3: Ergebnis der linearen Entfaltung (WTLS), wobei

- die Spalte $X1(t)$ die Werte des Spaltenvektors g aus Gleichung (E2),
- die Spalte $X2(t)$ die Werte des Spaltenvektors h aus Gleichung (E2),
- die Spalte $NetRate$ die jeweils gemessene Nettozählrate und
- die Spalte $LinFit$ die nach der Formel $LinFit(t) = a1 \cdot X1(t) + a2 \cdot X2(t) + a3 \cdot X3(t)$ berechneten Fitergebnisse zeigen.

i	t in min	X1 (t)	X2 (t)	X3 (t)	NetRate in cps	rUnc. in %	LinFit in cps	relDev in %	uTest
1	0.02	0.00000	100.0834	0.00000	1000.833889	0.07	1000.833827	0.0	0.0
2	0.03	0.00000	30.36315	0.00000	303.6315555	0.14	303.6316062	-0.0	-0.0
3	0.05	107.6314	6.55844	0.00000	2539.707222	0.05	2539.707250	-0.0	-0.0
LinFit:	a1 = 22.9869992		a2 = 10.0000021		a3 = 0.0000000		(in cps angegeben !)		
	ra1 = 6.533		ra2 = 5.575		ra3 = 0.000		(in % angegeben !)		
							Chi2R = 2,256E-08		
	Prob = 0.041532		Prob = 0.035454		Prob = 0.000000		(t-Test-Signifikanz !)		

Das Ergebnis für die charakteristischen Werte der Ergebnisgröße c_{HT} wird in Abbildung E5 gezeigt. Eine entsprechende Seite kann für die Ergebnisgröße c_{HT0} aufgerufen werden.

Abb. E5: Tabellenblatt „Resultate“ nach Berechnungsdurchführung

Anhang F

Numerisch-iteratives Berechnungsverfahren in Excel®

F.1 Allgemeine Überlegungen zu einem makrogesteuerten Tabellenblatt in Excel®

Für die Berechnung des Ergebniswertes, seiner beigeordneten Unsicherheit und der charakteristischen Grenzen kann in einfachen Fällen auch die weit verfügbare Software Excel® eingesetzt werden. Dafür ist es jedoch notwendig dem in Excel® verwendeten Tabellenblatt eine geeignete Struktur zu geben.

Die zu formalisierende Auswertung des Messergebnisses erfolgt so, dass

- der Wert des primären Messergebnisses (Ergebniswert),
- die partiellen Ableitungen nach den Eingangsgrößen,
- die Unsicherheitsfunktion,
- Standardunsicherheit des Ergebniswertes und Unsicherheitsbudget sowie
- Erkennungs- und Nachweisgrenze

nach Eingabe der Eingangsgrößen und des Modells der Auswertung automatisch ermittelt werden. Zur Berechnung der partiellen Ableitungen, aber auch für die Steuerung des Ablaufs der erforderlichen Iteration zur Berechnung der Nachweisgrenze wird ein Modul in der Programmiersprache „Visual Basic for Applications“ (VBA) benötigt, das mit einer dazugehörigen Schaltfläche im Excel®-Arbeitsblatt gestartet werden kann.

Tabelle F1 zeigt die erforderlichen Zellenbereiche und die Informationen, die sie enthalten sollen.

Tab. F1: Erforderliche Zellenbereiche und deren Inhalt

Zellbereich	Inhalt des Zellbereichs
Grundlegende Kennzahlen	<ul style="list-style-type: none"> • „Anzahl der Eingangsgrößen“, • Werte für die Quantilen „$k_{1-\alpha}$“ und „$k_{1-\beta}$“ • Wert für die Wahrscheinlichkeit „γ“
Dateneingabebereich für Eingangsgrößen	<ul style="list-style-type: none"> • Bedeutung der Eingangsgröße • Einheit, • Variablenname in Excel, • Wert der Eingangsgröße, • absolute Standardunsicherheit
Modellbereich für abgeleitete Größen, einschließlich Modellgrößen und den wichtigsten charakteristischen Größen	<ul style="list-style-type: none"> • Bedeutung der abgeleiteten Größe • Einheit, • Variablenname in Excel, • Gleichungen für die Berechnung
Bereich für weitere charakteristische Größen	<ul style="list-style-type: none"> • Bedeutung der charakteristischen Größe • Einheit, • Variablenname in Excel, • Gleichungen für die Berechnung
Bereich für ein Unsicherheitsbudget	<ul style="list-style-type: none"> • numerische Berechnung partieller Ableitungen der Eingangsgrößen mittels VBA • Gleichungen für das absolute Unsicherheitsbudget der einzelnen Eingangsgrößen • Gleichungen für das relative Unsicherheitsbudget der einzelnen Eingangsgröße zur Varianz der Ergebnisgröße
Legende Farbgebung	<ul style="list-style-type: none"> • anwenderspezifisch • VBA-spezifisch

Zusätzlich sind

- eine Zelle für die Darstellung des von VBA modifizierbaren Ergebniswertes,
- eine Schaltfläche für das Starten des Iterationsvorgangs und
- eine Schaltfläche für die Übertragung der vom Anwender einzugebenden Excel[®]-Variablen in den Excel[®]-Namensmanager

vorzusehen.

Mit diesen Vorgaben kann das endgültige Layout des Tabellenblatts für die Berechnung der charakteristischen Grenzen nach DIN EN ISO 11929-1 entsprechend Abbildung F1 generiert werden.

Anmerkung:

Den Messanleitungen, die bereits nach der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [3] überarbeitet sind, ist meist eine Excel[®]-Datei zur Berechnung der charakteristischen Größen beigelegt. Diese Datei enthält ein

Tabellenblatt „Start“, das zur Projektgenerierung dient (siehe Abbildung F3), und ein Tabellenblatt „Tabelle 1“, das das generierte Projekt enthält (siehe Abbildung F1).

[Titel der Messanleitung]

[Kurzbezeichnung] Version [Monat Jahr]
 Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG: [Probename] ANALYT: [Radionuklid]

#Anzahl der Eingangsgrößen	9
k_alpha	1,645
k_beta	1,645
gamma	0,05

**Erstellen von
Excel-Variablen**

Anwender:	Definition Größen / Excel-Variablen
	Eingabe Excel Formeln
	Eingabe Werte Eingangsgrößen
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

DATENEINGABE					UNSIKERHEITSBUDGET		
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variablen	Eingabewerte	abs. StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget	Budget in %
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb		Nb	0	0		0	#NAME?
p 2 Eingangsgröße 2		_par2	0	0		0	#NAME?
p 3 Eingangsgröße 3		_par3	0	0		0	#NAME?
p 4 Eingangsgröße 4		_par4	0	0		0	#NAME?
p 5 Eingangsgröße 5		_par5	0	0		0	#NAME?
p 6 Eingangsgröße 6		_par6	0	0		0	#NAME?
p 7 Eingangsgröße 7		_par7	0	0		0	#NAME?
p 8 Eingangsgröße 8		_par8	0	0		0	#NAME?
p 9 Eingangsgröße 9		_par9	0	0		0	#NAME?
(Liste hier verlängerbar)							

MODELL				Erg = phi * Rn
Abgeleitete Größen				(Formeln)
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	#DIV/0!	
h 2 abgeleitete Größe 2		_abgl2		
h 3 abgeleitete Größe 3		_abgl3		
(Liste hier verlängerbar)				
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn		
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/l	phi		
#Ergebniswert	Bq/l	Erg	#NAME?	
#kombin. Stdunsicherheit	Bq/l	uErg		0
#Erkennungsgrenze	Bq/l			
#Nachweisgrenze	Bq/l			

<-- von VBA modifizierb. Ergebniswert

WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN

Hilfsgröße Omega	Omega	#NAME?
Bester Schätzwert	BestWert	#NAME?
Stdunsicherheit des b. Schätzwerts		#NAME?
u. Grenze d. Überdeckungsintervalls		#NAME?
o. Grenze d. Überdeckungsintervalls		#NAME?

Rechnen!

Sicherung: Originalwert von Nb

Abb. F1: Layout eines Tabellenblatts nach Umsetzung der Vorgaben

F.2 Erläuterungen zum Layout des Tabellenblatts und dessen Nutzung

F.2.1 Farbgebung

Das Tabellenblatt aus Abbildung F1 enthält zum einen unterschiedlich farbig hinterlegte Zellbereiche und zum anderen in roter Schriftfarbe geschriebene Größen zur Unterscheidung zwischen vom Anwender auszufüllenden und von VBA-Routinen benutzten Zellen. Tabelle F2 erläutert die Bedeutung dieser Farbgebung.

Tab. F2: Farbgebung im Layout des Tabellenblatts

Farbgebung	Bedeutung
<i>vom Anwender zu bearbeiten</i>	
gelb hinterlegte Zellen	<ul style="list-style-type: none"> • betrifft den Dateneingabe- und Modellbereich • Eingabe von Eingangs- und abgeleiteten Größen, deren Einheit und den Excel-Variablennamen
grün hinterlegte Zellen	<ul style="list-style-type: none"> • betrifft den Dateneingabe- und Modellbereich • im Dateneingabebereich: Eingabe von Gleichungen bzw. Werten für die absolute Standardunsicherheit der Eingangsgröße • im Modellbereich: Eingabe von Gleichungen zur Berechnung der jeweiligen abgeleiteten Größe
blau hinterlegte Zellen	<ul style="list-style-type: none"> • betrifft den Dateneingabebereich • Eingabe der Werte der Eingangsgrößen
<i>von VBA-Routinen benutzt bzw. benötigt</i>	
orange hinterlegte Zellen	<ul style="list-style-type: none"> • betrifft den Unsicherheits- und Modellbereich • im Unsicherheitsbereich: VBA-Routine für die Berechnung der partiellen Ableitungen der einzelnen Eingangsgrößen • im Modellbereich: VBA-Routine für die Berechnung eines modifizierten Ergebniswerts und für die wichtigsten charakteristischen Größen
weiß hinterlegte Zellen	<ul style="list-style-type: none"> • betrifft den Unsicherheitsbereich und den Bereich der weiteren charakteristischen Größen • im Unsicherheitsbereich: vorgegebene Gleichungen für die Berechnung des abs. und rel. Unsicherheitsbudgets • im Bereich weitere charakteristische Größen: vorgegebene Gleichungen für die Berechnung diese Größen
rote Schrift	<ul style="list-style-type: none"> • betrifft die Bereiche Kennzahlen, Dateneingabe und Modell • kennzeichnet Schlüsselwörter, die nicht modifiziert werden dürfen (siehe auch Anhang F.3.1)

F.2.2 Generierung des Tabellenblatts

Soll eine Berechnung der charakteristischen Grenzen nach DIN EN ISO 11929-1 [17] mit der Software Excel[®] erfolgen, kann der nachstehend beschriebene einfache Layoutgenerator „Layout_Generator_DE_einfach_2024-05“ verwendet werden.

Zur Generierung des Tabellenblatts gemäß Abbildung F1 wird wie folgt vorgegangen:

- a) Zunächst wird das Tabellenblatt „Start“ ausgewählt und es erscheint ein Fenster mit Bearbeitungshinweisen, das über „x“ in der rechten oberen Ecke wieder geschlossen wird (Abbildung F2).

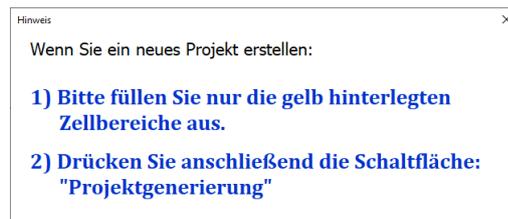


Abb. F2: Hinweisfenster für die Nutzung des Tabellenblatts „Start“

- b) Die gelb hinterlegten Felder sind auszufüllen. Die Anzahl der Eingangsgrößen entspricht dabei der Anzahl der Eingangsgrößen des Modells der Auswertung, die sich nicht aus anderen Größen zusammensetzen. Die Werte für $k_{1-\alpha}$, $k_{1-\beta}$ und γ sind nach den Vorgaben des Allgemeinen Kapitels CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen [1: Abschnitt 5.3.4] einzutragen (Abbildung D3).

[Titel der Messanleitung]		Version [Monat Jahr]	
[Kurzbezeichnung]		Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)	
PROBENBEZEICHNUNG:	[Probenname]	ANALYT:	[Radionuklid]
#Anzahl der Eingangsgrößen	9	Anwender:	Definition Größen / Excel-Variablen
k_alpha	1,645		Eingabe Werte Eingangsgrößen
k_beta	1,645	Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
gamma	0,05		Werte aus VBA
DATENEINGABE		UNSIKERHEITSBUDGET	
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variable	Eingabewerte abs. StdUns.
			partielle Unsicherh.- Budget
			Ableitungen Budget in %

Erstellen von Excel-Variablen
Projektgenerierung
Rechnen!

Abb. F3: Tabellenblatt „Start“ für die Erstellung eines neuen Projektes

- c) Nach Betätigen der Schaltfläche „Projektgenerierung“ wird das Projekt das Tabellenblatt „Tabelle 1“ entsprechend der Vorgaben generiert. Anschließend erscheint das Fenster für die Festlegung der Einheit der Ergebnisgröße (Abbildung F4).

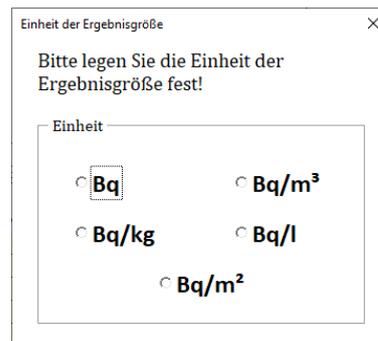


Abb. F4: Auswahlfenster für die Festlegung der Einheit der Ergebnisgröße

- d) Nach Auswahl der Einheit erscheint ein weiteres Hinweisfenster für die Bearbeitung (Abbildung F5), das über „x“ in der rechten oberen Ecke geschlossen werden kann.

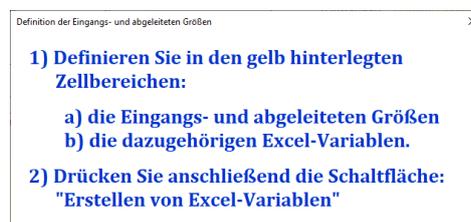


Abb. F5: Hinweisfenster bezüglich der Definition der Eingangs- und abgeleiteten Größen sowie der dazugehörigen Excel-Variablen

Anmerkung:

Spätestens an dieser Stelle sollte das Projekt unter einem neuen Namen abgespeichert werden.

- e) Das Tabellenblatt 1 entspricht nun im Layout Abbildung F1 und kann entsprechend des Modells der Auswertung ausgefüllt werden.

F.2.3 Ausfüllen des Tabellenblatts

- a) Die gelb hinterlegten Zellen für die Eingangs- und abgeleiteten Größen (Platzhalter) in den Bereichen „Dateneingabe“ und „Modell“ werden durch die im Modell der Auswertung verwendeten Größen und deren Definitionen ersetzt (Abbildung F6).

DATENEINGABE		
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variablen
#Bruttoimpulsanzahl Nb		Nb
Eingangsgröße 2		_par2
Eingangsgröße 3		_par3

→

DATENEINGABE		
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variablen
#Bruttoimpulsanzahl Nb		Nb
Nulleffekt-Zählrate	1/s	_R0
Messdauer	s	tm

Abb. F6: Beispiel für das Ersetzen der Platzhalter durch Größensymbole, deren Definitionen und Einheiten entsprechend des Modells der Auswertung

Anmerkung:

- Die in rot und Fettdruck angegebenen "**#Schlüsselwörter**" dürfen auf keinen Fall verändert werden, da deren Namen innerhalb des VBA-Moduls zum Analysieren des Tabellenaufbaus benutzt werden. Andernfalls funktioniert die Anwendung nicht mehr.

- Die Variablennamen sind so zu wählen, dass sie nicht mit Excel-Adressangaben verwechselt werden können. Durch einen voran- oder nachgestellten Unterstrich kann dies vermieden werden, beispielsweise: „_f1“ oder „f1_“.
 - Falls Eingangsgrößen hinzugefügt werden müssen, kann die Liste entsprechend verlängert werden. Das Hinzufügen sollte vor Betätigen der Schaltfläche „Erstellen von Excel-Variablen“ erfolgen.
 - Die Liste der abgeleiteten Größen kann entsprechend verlängert werden.
- b) Durch Betätigen der Schaltfläche „Erstellen von Excel-Variablen“ werden die Symbolnamen in den Namensmanager von Excel übernommen. Die Variablenfelder ändern ihre Zellenfarbe nach weiß.
- c) Es erscheint ein Hinweisfenster zum weiteren Vorgehen (Abbildung F7), das über „x“ in der rechten oberen Ecke geschlossen werden kann.



Abb. F7: Hinweise zum Ausfüllen der grün bzw. blau hinterlegten Zellen

- d) Die grün hinterlegten Zellen werden mit den entsprechenden Gleichungen bzw. Werten belegt:
- Im Bereich „Dateneingabe“ sind die absoluten Standardunsicherheiten der Eingangsgrößen als Gleichung bzw. Wert einzutragen. Falls nur die Werte der relativen Standardunsicherheiten bekannt sind, können die Werte der absoluten Standardunsicherheiten über eine Gleichung berechnet werden; siehe Gleichung (F6) in Tabelle F3. Tabelle F3 beschreibt die im Beispiel verwendeten Excel-Formeln für die absoluten Standardunsicherheiten der Eingangsgrößen.

Tab. F3: Beispiele für vom Anwender anzugebende Excel[®]-Gleichungen für absolute Standardunsicherheiten von Eingangsgrößen

betrachtete Eingangsgröße	Variablenname der Eingangsgröße	Notation zur Berechnung der zugehörigen absoluten Standardunsicherheit	
Bruttoimpulsanzahl Messpräparat	Nb	= WURZEL (Nb)	(F3)
Bruttoimpulsanzahl Kalibrierpräparat	Nbs	= WURZEL (Nbs)	(F4)
Nulleffektzählrate	R0	= WURZEL (R0/t0)	(F5)
Probenvolumen	V	= 0,02 * V	(F6)

Anmerkung:

Standardunsicherheiten von Zeitangaben sind vernachlässigbar.

- Im Bereich „Modell“ sind für die abgeleiteten Größen analog die entsprechenden benötigten Gleichungen zu hinterlegen. In Tabelle F4 sind typische Gleichungen zusammengestellt.

Tab. F4: Beispiele für vom Anwender einzugebende Excel®-Gleichungen für abgeleitete Größen im Bereich „Modell“

betrachtete abgeleitete Größe	Variablenname der abgeleiteten Größe	Notation zur Berechnung der abgeleiteten Größe	
Bruttozählrate Messpräparat	Rb	= Nb/tm	(F7)
Nulleffektzählrate	R0	= N0/t0	(F8)
Bruttozählrate Kalibrierpräparat	Rbs	= Nbs/tm	(F9)
aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor	phiA	= As / (Rbs - R0)	(F10)
Abklingfaktor Tritium	_f1	= EXP(LN(2) * tA / _tH3)	(F11)
Nettozählrate Messpräparat	Rn	= Rb - R0	(F12)
verfahrensbezogener Kalibrierfaktor	phi	= phiA * _f1 / V	(F13)

Anmerkung:

Bei der Eingabe der Gleichungen gilt:

- Durch das Hinterlegen der Variablenamen im Excel-Namensmanager sind die Gleichungen einfacher zu erstellen (keine expliziten Adressbezüge notwendig) und leichter zu überprüfen.
- Wird das erste Zeichen bzw. die ersten beiden Zeichen der gewünschten Variablen eingegeben, erscheint ein Aufklappordner, in dem die gesuchte Variable markiert und mit der „Tab“-Taste in die Formel übernommen wird.

- e) Die Werte der Eingangsgrößen werden in die blau hinterlegten Zellen eintragen. In den grün hinterlegten Zellen erscheinen die absoluten Standardunsicherheiten automatisch.
- f) Durch das Betätigen der Schaltfläche „Rechnen!“ wird das Iterationsverfahren des hinterlegten VBA-Moduls gestartet und die orangefarbenen Zellen belegt. Die weißen Zellen werden mittels bereits vorgegebener Excel®-Gleichungen berechnet, wie sie in Tabelle F5 aufgeführt sind. Das vollständige Tabellenblatt ist in Abbildung F8 gezeigt.

Tab. F5: Notation von Excel®-Gleichungen in den Bereichen „Unsicherheitsbudget“, „Modell“ und „weitere charakteristische Größen“

Größe	Variablen- name der Größe	Notation zur Berechnung der Größe	
<i>Bereich „Unsicherheitsbudget“</i>			
abs. Unsicherheitsbudget der ersten Eingangsgröße ^{a)}	Nb	= ABS (F11*G11)	(F14)
rel. Unsicherheitsbudget der ersten Eingangsgröße ^{a)}	Nb	= H11^2/uERG^2*100	(F15)
<i>Bereich „Modell“</i>			
Ergebniswert	Erg	= phi*Rn	(F16)
Standardunsicherheit d. Ergebniswerts ^{b)}	uErg	= WURZEL (SUMMENPRODUKT (H16:H24;H16:H24))	(F17)
<i>Bereich „weitere charakteristische Größen“</i>			
Hilfsgröße Omega	Omega	= NORMVERT (Erg/uERG; 0; 1; WAHR)	(F18)
Bester Schätzwert	BestWert	= Erg + (uERG*EXP (- ((Erg/uERG)^2 / 2)) / WURZELPI (2) / omega	(F19)
Standardunsicherheit d. besten Schätzwerts		= WURZEL (uERG^2 - (BestWert - Erg) * BestWert)	(F20)
untere Grenze des prob. sym. Überdeckungs- intervalls		= Erg - uERG * NORMINV (omega * (1 - gamma/2) ; 0; 1)	(F21)
obere Grenze des prob. sym. Überdeckungs- intervalls		= Erg + uERG * NORMINV (1 - omega * gamma/2 ; 0; 1)	(F22)
^{a)} Für alle weiteren Eingangsgrößen gilt die Gleichung entsprechend.			
^{b)} abhängig von der Anzahl der Eingangsgrößen			

Anmerkung:

- Für die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenze wird allein der Wert von N_b (Zeile p1) variiert und auch iteriert, wobei für jeden einzelnen Schritt die partiellen Ableitungen neu berechnet werden. Bei einem VBA-Abbruch geht der Originalwert von N_b verloren. Deshalb wird der Originalwert automatisch von der VBA-Routine in der letzten Zeile des Tabellenblatts gesichert.
- Die Quantile können auch nachträglich geändert werden. Sie werden nach erneutem Betätigen der „Rechnen!“-Schaltfläche in die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenze übernommen.

Beispiel für die Verwendung des einfachen Layoutgenerators - Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium in Wasser

CHAGR-ISO-02

Version

Juli 2022

Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG: Probe 1

#Anzahl der Eingangsgrößen	9
k alpha	1,645
k beta	1,645
gamma	0,05

**Erstellen von
Excel-Variablen**

Anwender:	Definition Größen / Excel-Variablen
	Eingabe Excel-Formeln
	Eingabe Werte Eingangsgrößen
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

DATENEINGABE					UNSIKERHEITSBUDGET		
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variablen	Eingabewerte	abs. StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.-Budget	Budget in %
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb		804	28,35	0,015771481	0,44719867	52,88038927
p 2 Messdauer Mess-/Kalibrierpräparat	s	tm	36000	0	-0,00031273	0	0
p 3 Bruttoimpulsanzahl Kalibrierpräparat	Nbs		4,045E+05	636,0	-3,5153E-06	0,00223576	0,001321731
p 4 Impulsanzahl Nulleffekt	N0		714	26,72	-0,01576797	0,42133231	46,94001072
p 5 Messdauer Nulleffekt	s	t0	36000	0	0,000312731	0	0
p 6 Aktivität des eingesetzten Standards	Bq	As	50,87	0,9306	0,027903151	0,02596584	0,178278197
p 7 Halbwertszeit Tritium	s	_tH3	3,885E+08	0	-1,0697E-11	0	0
p 8 Sammelzeitraum	s	tA	1,641E+06	0	2,5325E-09	0	0
p 9 Volumen des Aliquots für die Messung (Liste hier verlängerbar)	l	V	8,012E-03	1,000E-07	-177,174295	1,7717E-05	8,30032E-08

MODELL				Erg = phi * Rn
Abgeleitete Größen				(Formeln)
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb		0,0223
h 2 Nulleffektzählrate	1/s	R0		0,0198
h 3 Bruttozählrate Kalibrierpräparat	1/s	Rbs		11,24
h 4 aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor	Bq*s	phiA		4,5354
h 5 Abklingfaktor Tritium (Liste hier verlängerbar)		_f1		1,0029
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn		0,0025
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/l	phi		567,8
#Ergebniswert	Bq/l	Erg	1,419	2,005 <-- von VBA modifizierb. Ergebniswert
#kombin. Stdunsicherheit	Bq/l	uErg	0,615	
#Erkennungsgrenze	Bq/l		0,980	
#Nachweisgrenze	Bq/l		2,005	

WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN

Hilfsgröße Omega	Omega	0,989504274
Bester Schätzwert	Bq/l BestWert	1,437
Stdunsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/l	0,615
u. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/l	0,307
o. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/l	2,628

Rechnen!

Sicherung: Originalwert von Nb 804

Abb. F8: Ansicht des vollständig ausgefüllten Tabellenblatts

F.3 Im Layoutgenerator hinterlegte VBA-Routinen

Alle VBA-Routinen sind in einem VBA-Modul mit dem Namen `MainLinEnt` enthalten. Die mit einem Hochkomma eingeleiteten Textzeilen sind dabei erläuternde Kommentare. Das VBA-Modul wird mit der Schaltfläche `Rechnen!` gestartet.

F.3.1 Schlüsselwörter

Das VBA-Modul benötigt Informationen, die über Schlüsselwörter aus dem Tabellenblatt entnommen werden. Diese sind in den Abbildungen F1 bzw. F8 die mit roter Schrift und vorangestelltem #-Zeichen gekennzeichnet und dürfen nicht verändert werden. Während des Ablaufs der VBA-Routinen wird das Tabellenblatt nach ihnen abgesucht (Stringsuche) und die entsprechenden Zellenadressen (Zeile, Spalte) werden als Variablen gespeichert.

F.3.2 Unsicherheitsfortpflanzung

Mit Hilfe der VBA-Routine `Pableitungen` werden die partiellen Ableitungen der einzelnen Eingangsgrößen numerisch berechnet und im Tabellenblatt in den dafür vorgesehenen, orange hinterlegten Spaltenbereich „partielle Ableitungen“ geschrieben.

F.3.3 Nachweisgrenze

Die implizite Gleichung $\tilde{y} = y^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(\tilde{y})$ zur Berechnung der Nachweisgrenze muss iterativ gelöst werden. Die Berechnung endet, wenn das hinterlegte Konvergenzkriterium erfüllt ist. Der letzte Wert wird als Wert der Nachweisgrenze in die entsprechende Zelle des Tabellenblatts eingesetzt.

F.3.4 Erkennungsgrenze

Die Erkennungsgrenze wird analog der Nachweisgrenze berechnet.

F.3.5 Kovarianzen

Bei der Auswertung des Modells können grundsätzlich Kovarianzen auftreten, die berücksichtigt werden müssen. Um diese zu vermeiden, wird die Unsicherheitsfortpflanzung immer an derjenigen Endformel für den Wert der Ergebnisgröße durchgeführt, in der alle Eingangsgrößen enthalten sind. Aus diesem Grund werden die Standardunsicherheiten der abgeleiteten Größen nicht berechnet, da es sonst vorkommen könnte, dass die Unsicherheitsbeiträge der Eingangsgrößen mehrfach eingingen, was zu Kovarianzen führen würde.

F.4 Beispiel für einen komplexen Anwendungsfall

In Abbildung F9 wird das erzeugte Tabellenblatt, das für die Berechnung der spezifischen Aktivität von Am-241 und der dazugehörigen charakteristischen Grenzen nach dem Verfahren G- α -SPEKT-FISCH-02 verwendet wird, gezeigt.

Die Berechnung ist insofern komplex, da hier die Verunreinigungen von zwei Tracern mit dem Radionuklid Am-241 bei der Berechnung der Bruttozählrate berücksichtigt werden müssen.

Anmerkung:

Das Beispiel ist auch in den zur Software UncertRadio mit ausgelieferten Beispielprojektdateien unter dem Projektnamen „vTI-Alpha-Americium_DE.txp“ enthalten.

F.4.1 Prinzip des Verfahrens

Die alphaspektrometrische Bestimmung von Am-241 (Analyt) kann durch eine herstellungsbedingte Am-241-Verunreinigung der verwendeten Am-243-Tracerlösung (Tracer 1) erschwert werden. Sollen aus derselben Analysenprobe auch Plutoniumisotope bestimmt werden, wird bei Analysenbeginn ein weiterer Tracer, meist Pu-242 (Tracer 2), hinzugegeben. Diese Pu-242-Tracerlösung kann herstellungsbedingt Pu-241 enthalten, aus dem durch radioaktiven Zerfall ebenfalls Am-241 nachwächst.

F.4.2 Bestimmungsgleichungen

Bevor das Modell der Auswertung aufgestellt werden kann, müssen alle in das Modelle eingehenden, voneinander unabhängigen Größen ermittelt werden. In diesem Beispiel sind dies 25 Eingangsgrößen.

Von diesen Eingangsgrößen lassen sich 14 Größen ableiten, die für eine einfachere Beschreibung des Modells der Auswertung dienen. In Tabelle F6 sind die Excel-Gleichungen, die für die 14 abgeleiteten Größen sowie für die beiden über die Schlüsselwörter „Nettozählrate“ und „Kalibrierfaktor, verf.-bez.“ definierten abgeleiteten Größen im Modell der Auswertung (siehe Tabelle 1) verwendet werden, zusammengestellt.

Tab. F6: Excel-Gleichungen für die abgeleiteten Größen und die beiden Grundgrößen bei der Berechnung einer spezifischen Am-241-Aktivität unter Berücksichtigung von Tracer-Verunreinigungen

abgeleitete Größe	Variablenname der abgeleiteten Größe	Notation zur Berechnung der abgeleiteten Größe	
<i>abgeleitete Größen</i>			
Bruttozählrate	Rb	= Nb/tm	(F23)
Zerfallskonstante Pu-241	lamP	= LN(2)/thP	(F24)
Zerfallskonstante Am-241	lamA	= LN(2)/thA	(F25)
Zerfallskonstante Am-243 (Tracer 1)	_lamT1	= LN(2)/_thT1	(F26)
Abklingfaktor Am-241 aus Tracer 1 Kalibrierung --> Messbeginn	_f7	= EXP(-lamA*tc)	(F27)
Abklingfaktor Am-241 aus Tracer 2 Pu/Am-Trennung --> Messbeginn	_f6	= EXP(-lamA*_t6)	(F28)
Aufbaufaktor Am-241 aus Pu-241 (Tracer 2) bis Pu/Am-Trennung	_f5	= (lamA/(lamA - lamP))* (EXP(-lamP*_t5) - EXP(-lamA*_t5))	(F29)
Abklingfaktor Am-243 (Tracer 1) während Messung	_f4	= _lamT1*tm/(1 - EXP(- _lamT1*tm))	(F30)
Abklingfaktor Am-243 (Tracer 1) Kalibr. --> Messb.	_f3	= EXP(-_lamT1*tm)	(F31)
Abklingfaktor Am-241 während Messung	_f2	= lamA*tm/(1 - EXP(-lamA*tm))	(F32)
inverser Abklingfaktor Am-241 Pr.Ent. <-- Messb.	_f1	= EXP(lamA*ts)	(F33)
Nettozählrate Tracer	RnT	= RbT - R0T - RnTBL1	(F34)
Nettozählrate Am-241	RnA	= RbA - R0A - RnABL	(F35)
Verunreinigungsfaktor	QIMP	= _q1*_f7/_f3 + _q2* (_cT2*_VT2*_f5*_f6)/(_cT1*_VT1*_ f3)	(F36)
<i>über Schlüsselwörter definierte abgeleitete Größen</i>			
Nettozählrate Am-241 ohne Verunreinigung	Rn	= RnA - RnT*_f4/(_f2*QIMP)	(F37)
verfahrensbezogener Kalibrierfaktor	phi	= (_cT1*_VT1*_f3*_f1*_f2)/ (m*q*RnT*_f4) * (paT/paA)	(F38)

Abbildung F9 zeigt das Tabellenblatt für dieses Beispiel.

Anmerkung:

Die hiermit erhaltenen Ergebnisse für dieses Beispiel stimmen mit denen aus der UR-Projektdatei überein.

Beispiel - Alphaspektrometrische Bestimmung der spezifischen Am-241-Aktivität in Fisch erweitert um die Berücksichtigung von Am-241-Verunreinigungen aus zwei Tracern

G- α -SPEKT-FISCH-02

Version Februar 2022

Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG:

Fisch

ANALYT:

Am-241

#Anzahl der Eingangsgrößen	25
k_alpha	3
k_beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von Excel-Variablen

Anwender:	Definition Größen / Excel-Variablen
	Eingabe Excel-Formeln
	Eingabe Werte Eingangsgrößen
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

DATENEINGABE				UNSIKERHEITSBUDGET		
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variablen	Eingabewerte	abs. StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget in %
p 1		Nb	79,20	8,899	5,99775E-07	5,3377E-06
p 2	1/s	ROA	2,500E-06	1,118E-06	-1,07959496	1,207E-06
p 3	1/s	RnABL	1,625E-06	1,986E-06	-1,07959496	2,144E-06
p 4	1/s	RbT	1,074E-02	7,732E-05	-0,00401889	3,1074E-07
p 5	1/s	ROT	1,520E-05	2,760E-06	0,004018894	1,1093E-08
p 6	1/s	_RnTBL1	1,216E-05	8,214E-06	0,004018894	3,301E-08
p 7	s	ts	4,581E+07	0	1,35657E-15	0
p 8	s	tm	1,800E+06	0	-2,6389E-11	0
p 9	s	tc	2,482E+08	0	2,42925E-16	0
p 10	s	_t5	2,013E+08	0	-4,8636E-14	0
p 11	s	_t6	1,021E+07	0	5,86207E-16	0
p 12	s	thA	1,365E+10	2,212E+07	8,31628E-16	1,8392E-08
p 13	s	_thT1	2,325E+11	6,945E+08	1,6146E-21	1,1213E-12
p 14	s	thP	4,522E+08	3,151E+06	-3,7437E-15	1,1798E-08
p 15	s	t0	2,000E+06	0	0	0
p 16		_q1	4,190E-04	1,048E-04	-0,01141901	1,1961E-06
p 17		_q2	6,201E-02	3,720E-03	-0,0001862	6,9274E-07
p 18	Bq/ml	_cT1	1,732E-01	1,700E-03	0,000220977	3,7576E-07
p 19	ml	_VT1	2,500E-01	6,600E-04	0,000153058	1,0102E-07
p 20	Bq/ml	_cT2	3,189E-01	7,016E-03	-3,6203E-05	2,5401E-07
p 21	ml	_VT2	2,500E-01	6,600E-04	-4,6183E-05	3,0481E-08
p 22	kg	m	5,240E-02	3,000E-05	-0,0005099	1,5297E-08
p 23		q	7,148E+01	1,430E+00	-3,7379E-07	5,3437E-07
p 24		paT	9,999E-01	6,900E-04	2,6724E-05	1,844E-08
p 25		paA	1,002E+00	7,900E-03	-2,6676E-05	2,1074E-07
(Liste hier verlängerbar)						
MODELL				Erg = phi * Rn		
Abgeleitete Größen			(Formeln)			
h 1	1/s	Rb	4,4000E-05			
h 2	1/s	lamP	1,5328E-09			
h 3	1/s	lamA	5,0773E-11			
h 4	1/s	_lamT1	2,9813E-12			
h 5		_f7	9,8748E-01			
Kalibrierung --> Messbeginn						
h 6		_f6	9,9948E-01			
Pu/Am-Trennung --> Messbeginn						
h 7		_f5	8,7474E-03			
bis Pu/Am-Trennung						
h 8		_f4	1,0000E+00			
h 9		_f3	9,9999E-01			
h 10		_f2	1,0000E+00			
h 11		_f1	1,0023E+00			
h 12	1/s	RnT	1,0712E-02			
h 13	1/s	RnA	3,9875E-05			
h 14	1/s	QIMP	1,4122E-03			
(Liste hier verlängerbar)						
	1/s	Rn	2,4749E-05			
	Bq*s/kg	phi	1,0796E+00			
	Bq/kg	Erg	2,672E-05	2,331E-05	-- von VBA modifizierb. Ergebniswert	
	Bq/kg	uErg	6,091E-06			
	Bq/kg		1,359E-05			
	Bq/kg		2,331E-05			
Rechnen!						
WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN						
		Omega	1,000E+00			
	Bq/kg	BestWert	2,672E-05			
	Bq/kg		6,091E-06			
	Bq/kg		1,478E-05			
	Bq/kg		3,866E-05			

Abb. F9: Excel®-Tabellenblatt für die Bestimmung der spezifischen Am-241-Aktivität unter Berücksichtigung von Am-241-Verunreinigungen aus zwei Tracern

Literatur

- [1] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., Dalheimer, A., Heckel, A., Hofmann, S., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 1: Grundlagen*. Version Mai 2022. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bmuv.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 27.10.2023].
- [2] Arnold, D., Debertin, K., Heckel, A., Kanisch, G., Wershofen, H., Wilhem, C.: *Grundlagen der Gammaskpektrometrie*. Version März 2018. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bmuv.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 27.10.2023].
- [3] Normenreihe DIN EN ISO 11929: 2021-11, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (Teile 1 bis 3)*.
- [4] *Berechnung der Ergebnisgröße, Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze – Dateien zur Messanleitung* Version Juli 2020. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bmuv.de/WS2772>. [Letzter Zugriff am 24.08.2022].
- [5] Fachverband für Strahlenschutz e. V. (Hrsg.): *Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung*. In: Fortschritte im Strahlenschutz. Köln: TÜV Media, 2008, FS-08-147-AKU, 203 S. ISSN 1013-4506. Verfügbar unter: https://www.fs-ev.org/fileadmin/user_upload/04_Arbeitsgruppen/13_Umweltueberwachung/02_Dokumente/Publicationen/10_moderne_routine-_und_schnellmethoden_zur_bestimmung_von_sr-89_und_sr-90_bei_der_umwelt_berwachung_.pdf. [Letzter Zugriff am 15.07.2024].
- [6] E DIN ISO 20041-1: 2021-01, *Tritium- und Kohlenstoff-14-Aktivität in gasförmigen Ableitungen kerntechnischer Anlagen – Teil 1: Probenentnahme von Tritium und Kohlenstoff-14*.
- [7] Duda, J.-M., Le Goff, P., Leblois, Y., Ponsard, S.: *Efficiencies of Tritium (^3H) bubbling systems*. Journal of Environmental Radioactivity, 2018, Vol. 189, S. 236-249.
- [8] DIN EN ISO 11929-3: 2021-11, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen – Teil 3: Anwendung von Entfaltungstechniken*.

-
- [9] Vogl, K.: *Alphaspektrometrie*. Version September 1992. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bmu.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 27.10.2023].
- [10] Marquardt, D. W.: *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 1963, Vol. 11 (2), S. 431-441.
- [11] Levenberg, K.: *A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares*. Quarterly of Applied Mathematics, 1944, Vol. 2 (2), S. 164-168.
- [12] Baker, S., Cousins, R. D.: *Clarification of the use of CHI-square and likelihood functions in fits to histograms*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1984, Vol. 221 (2), S. 437-442.
- [13] Hauschild, T., Jentschel, M.: *Comparison of maximum likelihood estimation and chi-square statistics applied to counting experiments*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2001, Vol. 457 (1), S. 384-401.
- [14] JCGM 104: 2009, *Evaluation of measurement data – An introduction to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" and related documents*.
- [15] JCGM 100: 2008, *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*.
- [16] Brandt, S.: *Datenanalyse: Mit statistischen Methoden und Computerprogrammen*. 4. Auflage. Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag, 1999, 672 S. ISBN 978-3827401588
- [17] DIN EN ISO 11929-1: 2021-11, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen – Teil 1: Elementare Anwendungen*.