

Nachweis- und Erkennungsgrenzen verschiedener Messmethoden

ERK/NACHWEISGR

Bearbeiter:

G. Kanisch
H. Rühle

IV.5 Nachweis- und Erkennungsgrenzen verschiedener Meßmethoden

Bearbeiter: G. Kanisch, H. Rühle

- 1 Vorbemerkungen und Begriffsdefinition
- 2 Zusammengefaßte Darstellung der Formeln zur Berechnung
 - 2.1 Integrale Aktivitätsmessung (digital) mit einem Einkanalanalysator
 - 2.2 Gammaskpektrometrische Aktivitätsmessung
 - 2.3 Alphaspektrometrische Aktivitätsmessung
 - 2.4 Kontinuierliche Aktivitätsmessung mit Ratemetern (analoge Messung)
 - 2.5 Wahl der Irrtumswahrscheinlichkeiten α , β und γ sowie der Größen $k_{1-\alpha}$, $k_{1-\beta}$ und $k_{1-\gamma/2}$
 - 2.6 Abschätzung von Nachweisgrenzen in der Praxis
 - 2.7 Spezielle Meßaufgaben
 - 2.8 Nachweis- und Erkennungsgrenzen bezogen auf einen bestimmten Zeitpunkt
- 3 Hinweise für die Praxis
 - 3.1 Anwendung der Gleichungen zur Berechnung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen
 - 3.2 Möglichkeiten zur Verbesserung von Nachweisgrenzen
- 4 Herleitung von Formeln zur Berechnung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen
 - 4.1 Vorbemerkungen
 - 4.2 Prinzip der Herleitung im asymptotischen Grenzfall der Normalverteilung
 - 4.3 Integrale Messung (digital) mit einem Einkanalanalysator
 - 4.4 Bestimmung von Strontium-89/Strontium-90
 - 4.5 Gammaskpektrometrische Aktivitätsmessung
 - 4.6 Gammaskpektrometrische Aktivitätsmessung bei Vorhandensein einer interferierenden Linie im Nulleffektspektrum
 - 4.7 Gammaskpektrometrische Aktivitätsmessung bei Vorhandensein einer interferierenden Linie im Probenspektrum
 - 4.8 Low-Level-Alpha-Spektrometrie mit Oberflächensperrschichtdetektoren
 - 4.9 Einfluß der Unsicherheit des Kalibrierfaktors auf Standardabweichung, Erkennungs- und Nachweisgrenze der Aktivität
- 5 Prinzip der Herleitung der Gleichungen in der DIN-Norm 25482 Teil 1
- 6 Beispiele für die Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen
 - 6.1 Bestimmung von Tritium in Wasser mit Hilfe einer LSC-Messung
 - 6.2 Strontium-90-Bestimmung durch Messung eines Strontiumcarbonat-Präparats mit Low-Level-Beta-Meßplatz
 - 6.3 Strontium-89/Strontium-90-Bestimmung im Abwasser
 - 6.4 Gammaskpektrometrische Bestimmung von Iod-131 im Grünkohl

- 6.5 Gammaspektrometrische Bestimmung von Kalium-40 in einer Milchprobe (Direktmessung ohne radiochemische Anreicherung)
 - 6.6 Gammaspektrometrische Bestimmung von Mangan-54 in einer Sedimentprobe aus der Tiefsee des Atlantiks bei Vorhandensein von Actinium-228
 - 6.7 Einfluß des Compton-Kontinuums bei der Berechnung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen für gammaspektrometrische Messungen
 - 6.8 Alphaspektrometrische Bestimmung von Plutonium-Isotopen in einer Lebensmittelprobe
-
- 7 Literatur

1 Vorbemerkung und Begriffsdefinitionen

Der radioaktive Zerfall ist ein nach statistischen Gesetzen ablaufender Prozeß, was dadurch deutlich wird, daß die Zahl der Zerfallsereignisse eines radioaktiven Präparates in der Zeiteinheit nicht konstant ist, auch wenn alle übrigen Bedingungen gleich bleiben. Dies gilt gleichermaßen für die praktische Messung des Nulleffektes als auch für die Messung einer Probe, deren Aktivität A bestimmt werden soll. Diese ist der Nettozählrate R_n proportional, die sich aus der Differenz von Bruttozählrate R_b und Nulleffektzählrate R_0 ergibt:

$$R_n = R_b - R_0 \quad ; \quad A = \varphi_A \cdot R_n \quad * \quad (1.1)$$

Da in dieser Gleichung sowohl R_b als auch R_0 als Zufallsvariable aufzufassen sind, die je einer bestimmten statistischen Verteilung entsprechen, lassen sich beliebig kleine Aktivitäten nicht nachweisen. Zur Beurteilung der Frage, ob eine gemessene Bruttozählrate R_b größer als die Nulleffektzählrate R_0 ist, d. h. ob einer Nettozählrate R_n eine Aktivität, die größer als Null ist, zugeordnet wird, ist aus der Sicht der Statistik ein Testproblem. Dies macht für den radioaktiven Zerfall als statistischen Prozeß die Anwendung moderner Hypothesentests, wie sie auch in anderen Gebieten der Statistik angewandt werden, erforderlich. Dabei wird geprüft, ob eine bestimmte Hypothese (Nullhypothese) $H_0 (\hat{R}_b = \hat{R}_0)$ angenommen wird oder ob man sich für die Alternativhypothese $H_1 (\hat{R}_b > \hat{R}_0)$ entscheidet. Dabei treten Fehler 1. und 2. Art auf. (Die mit « $\hat{}$ » bezeichneten Größen sind als Erwartungswerte der entsprechenden gemessenen Zufallsgrößen zu verstehen.)

Dies führt zu den beiden Begriffen Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze, die nach DIN 25482 (1) wie folgt definiert werden:

- a) Als *Erkennungsgrenze* wird bei Zeitvorwahl derjenige Wert R_n^* bezeichnet, bei dessen Überschreitung durch eine gemessene Nettozählrate R_n gefolgert wird, daß ein Probenbeitrag vorliegt. Andernfalls wird angenommen, daß kein Probenbeitrag vorliegt. Wenn in Wahrheit nur Nulleffekt vorliegt, kommt man bei Einhaltung dieser Entscheidungsregel nur mit der Wahrscheinlichkeit α zu der dann falschen Entscheidung, es liege ein Probenbeitrag vor (Fehler 1. Art).
- b) Als *Nachweisgrenze* wird bei Zeitvorwahl der kleinste Erwartungswert der Nettozählrate \hat{R}_n bezeichnet, für den bei Anwendung der Entscheidungsregel nach Punkt a) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß fälschlicherweise kein Probenbeitrag, sondern nur Nulleffekt angenommen wird, höchstens β beträgt (Fehler 2. Art). Zur Prüfung, ob ein Meßverfahren für einen Meßzweck geeignet ist, wird die *Nachweisgrenze* mit einem vorgegebenen Richtwert (gemeint sind hier vorgegebene Anforderungen an die Empfindlichkeit des Meßverfahrens aus wissenschaftlichen, gesetzlichen oder sonstigen Gründen) verglichen.

Zur Definition der Erkennungs- und Nachweisgrenze bei Impulsvorwahl wird auf DIN 25482 (1) verwiesen.

Unter dem *Vertrauensbereich* wird dasjenige Intervall verstanden, das den Erwartungswert \hat{R}_n mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit $(1 - \gamma)$ überdeckt. Bei der Angabe des Vertrauensbereiches ist daher stets das gewählte Vertrauensniveau $(1 - \gamma)$ mit anzugeben. Die Grenzen dieses Intervalls heißen Vertrauensgrenzen.

Als *Meßunsicherheit* wird diejenige Größe bezeichnet, die gleich der Differenz zwischen der oberen Grenze dieses Intervalls und dem Wert R_n ist, die hier gleich der Differenz

* Zur Bezeichnung der verwendeten Größen wird auf das Kapitel III.2 der Meßanleitungen verwiesen.

zwischen R_n und der unteren Grenze des Intervalls ist. Für $k_{1-\gamma/2} = 1$ (Vertrauensniveau = 68,3 %) hat die Meßunsicherheit die Größe $s(R_n)$, d. h. der *Standardabweichung* der Nettozählrate R_n . In der Laborpraxis wird für diese Größe vielfach der Ausdruck einfache Standardabweichung oder einfacher Fehler, vielfach auch nur der Ausdruck *Fehler* benutzt. Entsprechend der Wahl von 2 oder 3 für $k_{1-\gamma/2}$ wird dann vom Zweifachen bzw. Dreifachen dieser Größe gesprochen. In den folgenden Kapiteln und den einzelnen Meßanleitungen werden diese zusätzlich definierten Begriffe z.T. nebeneinander benutzt. Zur Berechnung der Standardabweichung für verschiedene Meßaufgaben wird auf die Abschnitte 2 und 4 dieses Kapitels verwiesen. Zur Dokumentation von Meßwerten und der Standardabweichung wurden bereits im Kapitel IV.4 dieser Meßanleitungen Hinweise gegeben.

Zur Definition der Grundbegriffe in der Meßtechnik wird auf (11) verwiesen, zur Größe der Fehlerwahrscheinlichkeit auf Abschnitt 2.5.

2 Zusammengefaßte Darstellung der Formeln zur Berechnung

Da die zur Entscheidung der o. g. Hypothesen zur Anwendung kommende Prüfgröße von der jeweiligen statistischen Verteilung abhängt, aus der dann auch entsprechende Gleichungen für die Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen hergeleitet werden, ist die Kenntnis der Verteilung erforderlich. Soweit die auf diesem Gebiet von einem Arbeitskreis (AK 2.12) im Normenausschuß Kerntechnik (NKE) durchgeführten Arbeiten abgeschlossen sind, werden die Ergebnisse hier übernommen, in anderen Fällen werden Näherungsgleichungen vorgeschlagen.

Für die wichtigsten in der Praxis benutzten Meßverfahren werden Formeln für die Berechnung von Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze angegeben. Die Gleichungen, die auf der Annahme einer Poisson- bzw. Normalverteilung beruhen, gestatten eine einfache Berechnung und sie stellen unter praxisnahen Meßbedingungen brauchbare Näherungen dar.

2.1 Integrale Aktivitätsmessung (digital) mit einem Einkanalanalysator

2.1.1 Erkennungsgrenze G^*

Die Berechnung der Erkennungsgrenze erfolgt bei Zeitvorwahl nach der folgenden Gleichung:

$$G^* = \varphi_A \cdot R_n^* = \varphi_A \frac{k_{1-\alpha}^2}{2t_0} \left\{ 1 + \sqrt{1 + \frac{4R_0 t_0}{k_{1-\alpha}^2} \left(1 + \frac{t_0}{t_m} \right)} \right\} \quad (2.1)$$

Für hinreichend große Impulszahlen des Nulleffektes gilt:

$$G^* = \varphi_A \cdot R_n^* = \varphi_A \cdot k_{1-\alpha} \sqrt{R_0 \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} \quad (2.2)$$

Für den Fall, daß $t_m = t_0$ gilt, ergibt sich als weitere Vereinfachung:

$$G^* = \varphi_A \cdot R_n^* = \varphi_A \cdot k_{1-\alpha} \sqrt{\frac{2R_0}{t_m}} \quad (2.3)$$

2.1.2 Nachweisgrenze G

Die Berechnung der Nachweisgrenze erfolgt bei Zeitvorwahl nach der folgenden Gleichung:

$$G = \varphi_A \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A \left\{ (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{\hat{R}_0 \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) \right\} \quad (2.4)$$

Für hinreichend große Impulszahlen des Nulleffektes gilt:

$$G = \varphi_A \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{\hat{R}_0 \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} \quad (2.5)$$

Für den Fall, daß $t_0 = t_m$ ist, ergibt sich als weitere Vereinfachung:

$$G = \varphi_A \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{\frac{2\hat{R}_0}{t_m}} \quad (2.6)$$

Anmerkung

Für den Erwartungswert \hat{R}_0 ist dabei der verfügbare Schätzwert der Nulleffektzählrate R_0 einzusetzen. Bei Anwendung von Impulsvorwahl wird auf die Ausführungen in (1) verwiesen.

Für die Berechnung in der Praxis wird die Anwendung der Gleichungen (2.1) und (2.4) vorgeschlagen, da im allgemeinen beim heutigen Stand der Technik entsprechende PCs zur Auswertung der Ergebnisse zur Verfügung stehen. Die für eine schnelle Abschätzung besser geeigneten Gleichungen (2.3) und (2.6) liefern für $t_0 = t_m$ bei Impulszahlen des Nulleffektes N_0 , die nicht kleiner als 100 sind, Abweichungen gegenüber den Gl. (2.1) und (2.4), die unter 10% liegen.

2.1.3 Vertrauensbereich

Für den Vertrauensbereich (Meßunsicherheit), der bei einem vorgegebenen Vertrauensniveau $(1 - \gamma)$ jedem Meßwert von R_n zugeordnet wird, d. h. in welchem Intervall \hat{R}_n liegt, gilt:

$$R_n - k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_n) \leq \hat{R}_n \leq R_n + k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_n) \quad \text{mit} \quad s(R_n) = \sqrt{\frac{R_0}{t_0} + \frac{R_b}{t_m}} \quad (2.7)$$

Anmerkung

Der Vertrauensbereich der Aktivität ergibt sich analog zur Gleichung (1.1), d. h. durch Multiplikation der Ungleichung (2.7) mit dem Kalibrierfaktor φ_A . Entsprechend ist zu verfahren, wenn der Vertrauensbereich von Konzentrationen und spezifischen Aktivitäten berechnet werden soll.

2.2 Gammaskpektrometrische Aktivitätsmessung

Es wird empfohlen, die im folgenden angegebenen Näherungsformeln zur Berechnung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen zu verwenden. Zum Vergleich mit den bisher vom Arbeitskreis 2.12 des Normenausschusses Kerntechnik hierzu durchgeführten Arbeiten wird auf den Abschnitt 2.2.4 verwiesen.

2.2.1 Erkennungsgrenze G^*

Die Berechnung der Erkennungsgrenze erfolgt nach Gleichung (2.8):

$$G^* = \varphi_A \cdot R_n^* = \varphi_A \frac{k_{1-\alpha}^2}{2t_m} \left\{ 1 + \sqrt{1 + \frac{4b \bar{R}_0(E_\gamma) \cdot t_m}{k_{1-\alpha}^2} \left(1 + \frac{b}{2L}\right)} \right\} \quad (2.8)$$

Hier bedeutet $\bar{R}_0(E_\gamma)$ die mittlere Zählrate des Nulleffektes pro Kanal (z. B. aus $L = 5$ benachbarten Kanälen bei E_γ).

Für hinreichend große Impulszahlen des Untergrundes gilt:

$$G^* = \varphi_A \cdot R_n^* = \varphi_A \cdot k_{1-\alpha} \sqrt{\frac{b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m} \left(1 + \frac{b}{2L}\right)} \quad (2.9)$$

Die Zahl L der jeweils links und rechts der Gammalinie (Peak) zur Untergrundbestimmung verwendeten Kanäle richtet sich zunächst danach, wieviel Kanäle zur Ermittlung der Nettofläche benutzt werden. Für den Zweck der Erkennungs- und Nachweisgrenzberechnung sollte man jedoch L nicht zu groß wählen, selbst wenn bei der Nettoflächenbestimmung L deutlich größer als die Linienfußbreite b ist. Es wird vorgeschlagen, L nicht größer als $b/2$ zu wählen.

Für den Fall, daß $2L = b$ ist, d. h. zur Untergrundermittlung so viele Kanäle benutzt werden, die der Linienfußbreite b entsprechen und daß

$$b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma) t_m \left(1 + \frac{b}{2L}\right) \gg \frac{k_{1-\alpha}^2}{4} \quad (2.10)$$

ist, ergibt sich als weitere Vereinfachung der Gleichung (2.9):

$$G^* = \varphi_A \cdot R_n^* = \varphi_A \cdot k_{1-\alpha} \sqrt{\frac{2b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m}} \quad (2.11)$$

2.2.2 Nachweisgrenze G

Die entsprechenden Nachweisgrenzen erhält man aus den Gleichungen (2.8), (2.9) und (2.11) durch Multiplikation mit dem Faktor $(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})/k_{1-\alpha}$, d. h.

$$G = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{k_{1-\alpha}} \cdot G^* \quad (2.12)$$

Für die in der Praxis anzuwendenden Formeln ergibt sich dann

– für den allgemeinen Fall

$$G = \varphi_A \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{2t_m} \left\{ k_{1-\alpha} + \sqrt{k_{1-\alpha}^2 + 4b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma) t_m \left(1 + \frac{b}{2L}\right)} \right\} \quad (2.13)$$

– für den Fall, daß hinreichend große Impulszahlen des Untergrundes vorliegen

$$G = \varphi_A \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{\frac{b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m} \left(1 + \frac{b}{2L}\right)} \quad (2.14)$$

Die unter 2.2.1 gemachte Anmerkung zur Wahl von L gilt für diese Gleichungen entsprechend.

Unter der Voraussetzung, daß die Bedingung

$$\bar{R}_0(E_\gamma) t_m \left(1 + \frac{b}{2L}\right) \gg \frac{1}{4} \left(1 + \frac{k_{1-\alpha}}{k_{1-\beta}}\right) \quad (2.15)$$

erfüllt ist und daß auch hier $b = 2L$ ist, gilt die vereinfachte Gleichung

$$G = \varphi_A \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{\frac{2b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m}} \quad (2.16)$$

Für die Berechnung in der Praxis mit Hilfe eines Rechners wird analog zu Abschnitt 2.1 die Anwendung der Gleichungen (2.8) und (2.13) empfohlen. Die für eine schnelle Abschätzung besser geeigneten Gleichungen (2.11) und (2.16) liefern bei Impulszahlen des Nulleffektes N_0 , die nicht kleiner als 200 sind, Abweichungen gegenüber den Gleichungen (2.8) und (2.13), die unter 10 % liegen.

Ein Sonderfall beim Nachweis radioaktiver Stoffe mittels Gamma-Spektrometrie liegt dann vor, wenn die auszuwertende Gammalinie an einer Stelle liegt, wo im Nulleffektspektrum ebenfalls eine Gammalinie vorhanden ist. Dies trifft für die Bestimmung natürlicher Radionuklide zu, wie z. B. die Bestimmung von K-40 oder Ra-226, ggf. gilt das auch bei geringen Detektorkontaminationen für den Nachweis anderer Radionuklide. Zur Berechnung von Nachweisgrenzen wird dann in den Gleichungen (2.8), (2.9) und (2.11) $\bar{R}_0(E_\gamma)$ durch $\bar{R}_0(E_\gamma) + \bar{R}_p(E_\gamma)$ ersetzt. $\bar{R}_p(E_\gamma)$ ist die mittlere Netto-Impulsrate pro Kanal der im Untergrund bereits vorhandenen Gammalinie (z. B. aus $L = 5$ benachbarten Kanälen bei E_γ).

Die Näherungsgleichung (2.16) lautet dann:

$$G = \varphi_A \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{\frac{2b \{ \bar{R}_0(E_\gamma) + \bar{R}_p(E_\gamma) \}}{t_m}} \quad (2.17)$$

2.2.3 Vertrauensbereich

Der Vertrauensbereich (vgl. 2.1.3) ist für die gammaspektrometrische Messung wie folgt zu ermitteln:

$$R_n - k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_n) \leq \hat{R}_n \leq R_n + k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_n) \quad (2.18)$$

mit

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{R_n}{t_m} + \frac{b \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m} \left(1 + \frac{b}{2L}\right)}$$

(vgl. hierzu Anmerkung in Abschnitt 2.1.3).

2.2.4 Vergleich der Formeln mit der DIN-Norm 25482 (Teil 5)

Mit dem im Arbeitskreis 2.12 des Normenausschusses Kerntechnik mit größerem statistischen Aufwand zur Überprüfung der Einhaltung von Fehlerwahrscheinlichkeiten entwickelten Verfahren gelangt man zu Ergebnissen für Erkennungs- und Nachweisgrenzen bei γ -spektrometrischen Messungen mit Halbleiterdetektoren, die mit den im Abschnitt 2.2 angegebenen Formeln gut übereinstimmen. Die Ergebnisse sind im Teil 5 der DIN-Norm 25482 angegeben (13).

Im Falle, daß $b/2L = 1$ ist, dem vermutlich häufigsten Anwendungsfall der Formeln, stimmen die o. a. Formeln für die Erkennungsgrenze nach den Gleichungen 2.8, 2.9 und 2.11 exakt mit den in (13) aufgeführten Formeln überein. Die Nachweisgrenze nach Gleichung 2.13 führt hier zu Werten, die nur wenige Prozent unterhalb der Werte nach der entsprechenden Gleichung aus (13) liegen.

Ist $b/2L$ kleiner oder größer als 1, ergeben sich in beiden Fällen ebenfalls nur geringe Abweichungen von den in (13) angegebenen Gleichungen.

Das im Teil 5 der Norm 25482 vorgestellte Verfahren umfaßt noch nicht den Fall einer interferierenden Linie im Nulleffektspektrum, deren Nettozählrate durch Abzug zu berücksichtigen ist (vgl. Abschnitt 4.6) sowie den ähnlich gelagerten Fall einer interferierenden Linie im Probenspektrum (vgl. Abschnitt 4.7). Da für den Anwendungsbereich, daß $b/2L$ nicht sehr von 1 verschieden ist, hinreichend gute Übereinstimmung zwischen den hier dargestellten Formeln und denen aus (13) besteht, sollen aus Konsistenzgründen die hier empfohlenen Formeln, die in den Abschnitten 4.6 und 4.7 auch auf die eben erwähnten Fälle erweitert wurden, verwendet werden.

2.3 Alphaspektrometrische Aktivitätsmessungen

Der Untergrund von α -Spektren, die mit Oberflächensperrschichtdetektoren aufgenommen werden, zeichnet sich, selbst bei einer sehr hohen Meßzeit von z. B. 1 Woche, durch Kanalhalte von in der Regel weniger als 5 bis herunter zu 0 Impulsen aus. Eine Übertragung der Formeln aus der Gamma-Spektrometrie auf dieses Problem ist daher nicht möglich.

Es wird deshalb empfohlen, die Summe der Kanalhalte unter einer α -Linie als integrale Messung mit einem Einkanalanalysator aufzufassen. Dann lassen sich die unter Punkt 2.1 angegebenen Formeln zur Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen entsprechend anwenden.

2.4 Kontinuierliche Aktivitätsmessung mit Ratemetern (analoge Messung)

Zur Bestimmung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen für Messungen mit linearen Ratemetern wird ebenfalls vom Arbeitskreis 2.12 des NKe beim DIN eine entsprechende Norm (4) vorbereitet. Bis zum Abschluß dieser Arbeiten wird vorgeschlagen, die im folgenden angegebenen Näherungsgleichungen zu verwenden.

2.4.1 Erkennungsgrenze G^*

Die Berechnung der Erkennungsgrenze erfolgt nach der Gleichung:

$$G^* = \varphi_A \cdot R_n^* = \varphi_A \cdot k_{1-\alpha} \sqrt{\frac{R_0}{2\tau}} \quad (2.19)$$

2.4.2 Nachweisgrenze G

Die Berechnung der Nachweisgrenze erfolgt näherungsweise für genügend große Werte von $R_0\tau$ ($R_0\tau > 10$) nach der Gleichung

$$G = \varphi_A \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{\frac{\hat{R}_0}{2\tau}} \quad (2.20)$$

2.4.3 Vertrauensbereich

Der Vertrauensbereich (vgl. 2.1.3) ist für die Messung mit linearen Ratemetern wie folgt zu ermitteln:

$$R_n - k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_n) \leq \hat{R}_n \leq R_n + k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_n) \quad \text{mit} \quad s(R_n) = \sqrt{\frac{R_0 + R_b}{2\tau}} \quad (2.21)$$

(vgl. hierzu Anmerkung in Abschnitt 2.1.3)

2.5 Wahl der Irrtumswahrscheinlichkeiten α , β und γ sowie der Größen $k_{1-\alpha}$, $k_{1-\beta}$ und $k_{1-\gamma/2}$

In Tabelle 1 und der dazugehörigen Abbildung 1 sind die Quantile der Normalverteilung mit den entsprechenden Irrtums- bzw. Fehlerwahrscheinlichkeiten dargestellt.

Tabelle 1: Quantile der Normalverteilung nach (1)

Fehlerwahrscheinlichkeit		Wert für	Vertrauensniveau	Wert für
α oder β	$1 - \alpha$ oder $1 - \beta$	$k_{1-\alpha}$ oder $k_{1-\beta}$	$1 - \gamma$	$k_{1-\gamma/2}$
16 %	84 %	1.000	68,3 %	1.000
5 %	95 %	1.645	90 %	1.645
1 %	99 %	2.326	95,5 %	2.000
0,14 %	99,9 %	3.000	99,7 %	3.000

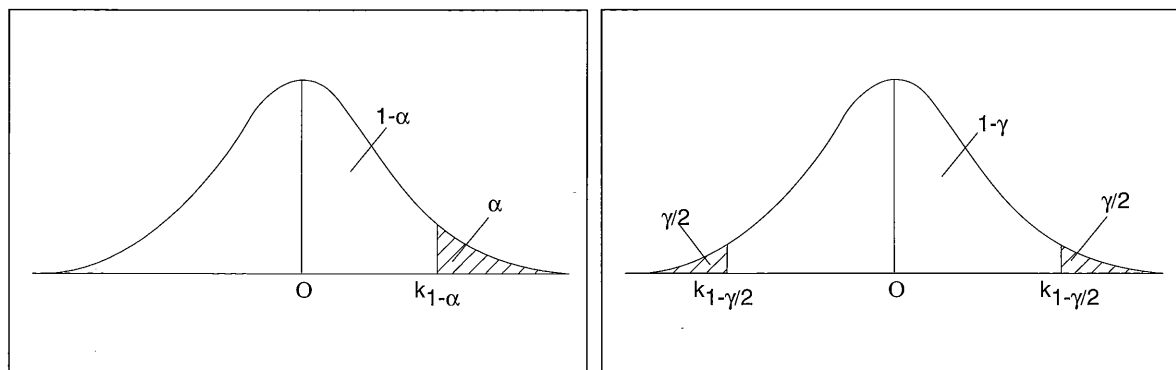


Abb. 1: Quantile der Normalverteilung

Aufgrund praktischer Erfahrungen insbesondere bei der Gamma-Spektrometrie und ebenso bei der α -Spektrometrie zeigt sich, daß im Fall einer zu großen Wahl von α (d. h. zu kleinem $k_{1-\alpha}$) Probleme auftreten. Es werden häufig zu viele und für Routinemessungen bei der Überwachung der Umweltradioaktivität irrelevant kleine Gammalinien (Peaks) erkannt. Dies gilt sowohl für die Benutzung von Peaksuchroutinen (zur Wahl der Empfindlichkeit der Peaksuchroutinen vgl. Abschnitt 3) als auch für die Beurteilung von Peaks, die vom Benutzer vorgegeben sind (bibliotheksorientierte Peaksuche). Diese Probleme treten insbesondere bei einer Wahl von $\alpha = 5\%$ (d. h. $k_{1-\alpha} = 1,645$) auf. Um dies zu vermeiden, ist in den beschriebenen Meßanleitungen grundsätzlich mit $k_{1-\alpha} = 3,0$ (entspricht $\alpha = 0,14\%$) in den o. g. Gleichungen zu rechnen. Dies sollte auch für die übrigen erwähnten Aktivitätsmessungen gelten. Für die Festlegung der Größe β wird entsprechend der im Teil 1 der DIN-Norm 25482 (1) gegebenen Empfehlung ein Wert von $\beta = 5\%$ (entsprechend $k_{1-\beta} = 1,645$) als ausreichend angesehen. Damit ergibt sich für die Summe $k = k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}$ der Wert von 4,645.

Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß sich die hier angegebenen Irrtumswahrscheinlichkeiten auf das Vorliegen einer Poissonverteilung stützen. Da in der Praxis der Radioaktivitätsmessungen von der Poissonverteilung abweichende Verteilungen auftreten, ändern sich die Irrtumswahrscheinlichkeiten zu größeren Werten. Auch deshalb ist die Wahl kleinerer Werte für α sinnvoll.

Zur Festlegung von Werten für $k_{1-\gamma/2}$ wird auf Kapitel IV.4 der Meßanleitungen verwiesen, wo vorgeschlagen wurde, Meßwerte mit der 1-fachen Standardabweichung anzugeben, d. h. $k_{1-\gamma/2} = 1$. Dies entspricht auch den für die Datenerfassung im Rahmen des IMIS getroffenen Vereinbarungen. In anderen Bereichen ist es vielfach üblich, für $k_{1-\gamma/2}$ die Werte 1,645 oder 2,0 zu wählen, entsprechend einem Vertrauensniveau von etwa 90% bzw. 95% (vgl. Tab. 1).

Zu den im Kapitel IV.4 Abschnitt 3 gemachten Ausführungen bzgl. der oberen Grenze des Vertrauensbereiches ist anzumerken, daß diese Grenze, sofern sie mit Werten $k_{1-\gamma/2} \leq 1,645$ berechnet wird, nicht größer werden kann, als die mit den hier getroffenen Festlegungen für $k_{1-\alpha}$ und $k_{1-\beta}$ berechneten Nachweisgrenzen.

2.6 Abschätzung von Nachweisgrenzen in der Praxis

Für die in der Praxis am häufigsten auftretenden Fälle zur schnellen Abschätzung von Nachweisgrenzen für den Fall nicht zu kleiner Nulleffektimpulsraten und $t_0 = t_m$ lassen sich die folgenden Gleichungen verwenden:

a) *integrale Messung* (digitale Messung)

$$G = \varphi_A \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A \cdot k \sqrt{\frac{2\hat{R}_0}{t_m}} \quad (2.22)$$

b) *Gamma-Spektrometrie*

$$G = \varphi_A \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A \cdot k \sqrt{\frac{2b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m}} \quad (2.23)$$

c) *kontinuierliche Messung* (analoge Messung)

$$G = \varphi_A \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A \cdot k \sqrt{\frac{\hat{R}_0}{2\tau}} \quad (2.24)$$

Es ist für k der Wert 4,6 zu wählen ($k = k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,6$).

2.7 Spezielle Meßaufgaben

Sollten für spezielle Meßaufgaben Formeln, die über die hier dargestellten Gleichungen hinaus gehen, zur Anwendung kommen, werden diese in den entsprechenden Meßanleitungen erläutert (vgl. hierzu auch Abschnitt 6).

2.8 Nachweis- und Erkennungsgrenzen bezogen auf einen bestimmten Zeitpunkt

Müssen die Nachweis- bzw. Erkennungsgrenzen auf einen anderen Zeitpunkt als den der Messung bezogen werden, sind die Werte der Erkennungs- und Nachweisgrenzen durch den Abklingfaktor $f(t_A, t_m, \lambda_r)$ zu dividieren:

$$f(t_A, t_m, \lambda_r) = e^{-\lambda_r t_A} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_r t_m}}{\lambda_r t_m} ; \lambda_r = \frac{\ln 2}{t_r} \quad (2.25)$$

Dabei wird die Abnahme der Aktivität während der Meßzeit ebenfalls erfaßt (vgl. hierzu Abschnitt 7.4 im Kapitel IV.1.1 der Meßanleitungen).

3 Hinweise für die Praxis

3.1 Anwendung der Gleichungen zur Berechnung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen

Sollen aus Gründen der einfacheren Schreibweise von Gleichungen andere Größen wie z. B. Volumen, Masse, Ausbeute, Emissionswahrscheinlichkeit und Nachweiswahrscheinlichkeit (d. h. damit der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktor φ_A selbst) mit in eine Größe einbezogen werden, die mit R_n multipliziert die Aktivität, die Aktivitätskonzentration oder die spezifische Aktivität ergibt, muß im Gegensatz zu φ_A der sogenannte verfahrensbezogene Kalibrierfaktor φ verwendet werden. Dies gilt gleichermaßen für die Berechnung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen aus \hat{R}_n^* bzw. R_n^* von Aktivität, Aktivitätskonzentration und spezifischer Aktivität für bestimmte Meßverfahren in Verbindung mit bestimmten Meßanordnungen. In den im Abschnitt 2 angegebenen Gleichungen zur Berechnung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen kann der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktor φ_A ohne weiteres durch den verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor φ ersetzt werden. Dabei ist aber zu beachten, daß der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor φ eine Einheit hat, die davon abhängig ist, welche der o. g. Größen mit in φ einbezogen werden. Während der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktor φ_A stets in der Einheit $\text{Bq} \cdot \text{s}$ angegeben wird, kann der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor φ z. B. die Einheit $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$ oder $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ haben. Beispiele hierfür werden im Abschnitt 6 dieses Kapitels angegeben.

Darüber hinaus ist zu den hier angegebenen Formeln zur Berechnung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen anzumerken, daß sämtliche Gleichungen hergeleitet wurden, ohne den Einfluß der Probenbehandlung zu berücksichtigen, was bei einer großen Zahl von Meßverfahren aber eine wesentliche Rolle spielt. Auch hierzu werden vom AK 2.12 im NKe entsprechende Normen vorbereitet (10).

Bei Anwendung der hier dargestellten Formeln zur Berechnung von Nachweis- und

Erkennungsgrenzen für die verschiedenen Meßaufgaben sollte in der Praxis immer eine experimentelle Überprüfung der berechneten Werte vorgenommen werden, insbesondere dann, wenn die Auswertung im Routinebetrieb mittels EDV weitgehend automatisiert erfolgt. Außerdem sollte bei der γ -Spektrometrie stets experimentell geprüft werden, ob die Sensitivität des Peaksuchalgorithmus und die Größe der berechneten Nachweisgrenzen im Einklang sind. Es wird darauf hingewiesen, daß für die Anwendung in der Praxis die Wahl der Empfindlichkeit der Peaksuchroutine unabhängig von den im Abschnitt 2.5 gemachten Angaben zur Wahl der Irrtumswahrscheinlichkeit α erfolgt. Die bei einer empfindlicheren Peaksuchroutine gefundenen Peaks sind in jedem Fall mit der berechneten Erkennungs- oder Nachweisgrenze zu vergleichen und ggf. zu verwerfen.

3.2 Möglichkeiten zur Verbesserung von Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze eines Meßverfahrens ist unter sonst gleichen Bedingungen abhängig von der Meßzeit, dem Nulleffekt und der Meßgeometrie. Mit der Änderung dieser Größen ändert sich auch die Nachweisgrenze einer Meßanordnung. So sind z. B. entscheidende Maßnahmen zur Verbesserung der erreichbaren Nachweisgrenze:

- a) Herabsetzen des Nulleffektes
- b) Verlängerung der Meßzeit
- c) Anreicherung der nachzuweisenden Radionuklide aus einem großen Probenvolumen

Diesen Maßnahmen sind Grenzen durch den erforderlichen Aufwand sowohl in technischer als auch in personeller Hinsicht gesetzt, d. h. bei dem Problem der Einhaltung oder Erreichbarkeit bestimmter Nachweisgrenzen handelt es sich um ein Optimierungsproblem.

4 Herleitung von Formeln zur Berechnung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen

4.1 Vorbemerkungen

Die der Aktivität, der spezifischen Aktivität oder der Aktivitätskonzentration direkt proportionale gemessene Nettozählrate R_n eines Meßpräparates wird im allgemeinen als Differenz zwischen einer Bruttozählrate R_b und einer Untergrund- bzw. Nulleffektzählrate R_0 ermittelt:

$$R_n = R_b - R_0 \quad \text{und} \quad A = \varphi \cdot R_n$$

Hierin bedeutet φ den verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor, die Größe A steht hier für die Aktivität A_r , die Aktivitätskonzentration C_r und die spezifische Aktivität a_r (vgl. hierzu Abschnitt 3.1).

Bei den gemessenen Größen R_b und R_0 handelt es sich um statistisch verteilte Größen, deren Verteilungen in Abhängigkeit vom Meßproblem, dem Schwierigkeitsgrad und der Größe der Impulszahlen sich entweder durch eine Poissonverteilung oder Normalverteilung, oder aber auch durch noch andere Verteilungen, wie z. B. Binomialverteilungen oder negative Binomialverteilungen, beschreiben lassen.

Für eine geschlossene und untereinander vergleichbare Darstellung der Herleitung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen-Formeln für die verschiedenen hier zu besprechen-

den Meßverfahren beschränken wir uns hier ausschließlich auf den vereinfachten Fall, daß für jedes Meßverfahren sowohl die Normalverteilung als auch die sogenannte «Gaußsche Fehlerfortpflanzung» angewendet werden kann. Dies bedeutet im allgemeinen eine Einschränkung z. B. auf nicht zu kleine Impulszahlen. Andererseits ist festzustellen, daß es nur für wenige Meßverfahren ausgereifte statistische Verfahren gibt, auf die man zurückgreifen könnte, um daraus handhabbare Formeln zu entwickeln. Für das konventionelle Verfahren zur kombinierten Sr-89- und Sr-90-Messung existiert kein statistisch ausgereiftes Verfahren. Für das einfachste zu behandelnde Meßverfahren, die integrale Aktivitätsmessung (digital) mit einem Einkanalanalysator, ist von dem Arbeitskreis NKe 2.12 des DIN eine DIN-Norm (1) erarbeitet worden, deren Ergebnisse im Abschnitt 2.1 angegeben sind. Dort den Formeln für Erkennungs- und Nachweisgrenzen zugrundeliegende mögliche Herleitungen werden im Abschnitt 5 skizziert.

4.2 Prinzip der Herleitung im asymptotischen Grenzfall der Normalverteilung

Nach (5) und (6) wird eine gemessene Nettozählrate R_n dann als vom Nulleffekt verschieden betrachtet, wenn R_n um ein Vielfaches $k_{1-\alpha}$ größer als seine Standardabweichung $s(R_n)$ ist:

$$R_n > k_{1-\alpha} \cdot s(R_n) \quad (4.1)$$

Der Grenzfall «=» in der Relation Gl. 4.1 definiert implizit die *Erkennungsgrenze* R_n^* :

$$R_n^* = k_{1-\alpha} \cdot s(R_n^*) \quad (4.2)$$

Die *Nachweisgrenze* \hat{R}_n^* erhält man durch die Forderung, daß ein Meßwert R_n einer Zählrate, die den Erwartungswert \hat{R}_n^* hat, mit einer Wahrscheinlichkeit von $1 - \beta$ oberhalb der Erkennungsgrenze R_n^* liegen muß:

$$R_n > \hat{R}_n^* - k_{1-\beta} \cdot s(R_n) \quad (4.3)$$

Im Grenzfall «=» gilt:

$$R_n^* = \hat{R}_n^* - k_{1-\beta} \cdot s(R_n^*) \quad (4.4)$$

Mit $s(R_n^*) = R_n^*/k_{1-\alpha}$ aus Gl. 4.2 ergibt sich also

$$R_n^* = \hat{R}_n^* - k_{1-\beta} \cdot R_n^*/k_{1-\alpha} \quad (4.5)$$

woraus sich der einfache Zusammenhang zwischen Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze ergibt:

$$\hat{R}_n^* = R_n^* \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})/k_{1-\alpha} \quad (4.6)$$

Da sich nun in praktisch allen in den Meßanleitungen vorkommenden Fällen unter Anwendung der Fehlerfortpflanzung die Standardabweichung $s(R_n)$ wie folgt in einer separierten Form darstellen läßt (vgl. Abschn. 4.3 bis 4.8),

$$s^2(R_n) = \mu_1 \cdot R_n + \mu_2 \quad (4.7)$$

worin der Koeffizient μ_1 im allgemeinen das Inverse der Meßzeit sein wird, können wir eine allgemeine Lösung der Gl. 4.2 als Erkennungsgrenze angeben, indem wir Gleichung 4.7 in Gleichung 4.2 einsetzen:

$$R_n^{*2} = k_{1-\alpha}^2 \cdot (\mu_1 \cdot R_n^* + \mu_2) \quad (4.8)$$

Diese in R_n^* quadratische Gleichung hat die folgende Lösung:

$$R_n^* = \frac{\mu_1 \cdot k_{1-\alpha}^2}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot \mu_2}{(\mu_1 \cdot k_{1-\alpha})^2}} \right] \quad (4.9)$$

Für die Praxis erhält man eine brauchbare Näherung für die Erkennungsgrenze, wenn in Gl. 4.9 ($4 \cdot \mu_2$) sehr viel größer als $(\mu_1 \cdot k_{1-\alpha})^2$ ist:

$$R_n^* \approx k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\mu_2} \quad (4.10)$$

Die Koeffizienten μ_1 und μ_2 erhält man, indem man die analytische Formel für die jeweilige Nettozählrate aufstellt und daraus durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung die separierte Form der Standardabweichung gemäß Gl. 4.7 ermittelt.

Nach Gl. 4.6 erhält man die Nachweisgrenze durch Multiplikation der Erkennungsgrenze mit dem Faktor $(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})/k_{1-\alpha}$.

Aus der Gleichung 4.9 erhält man die Aktivitäts-Erkennungsgrenze G^* durch Multiplikation mit dem für das jeweilige Meßproblem gültigen verfahrensbezogenen Kalibrierungsfaktor φ (hier als frei von Unsicherheiten zu betrachten):

$$G^* = \varphi \cdot R_n^* \quad (4.11)$$

Für die Aktivitäts-Nachweisgrenze G erhält man entsprechend (vgl. Gl. 2.12):

$$G = \varphi \cdot R_n^* \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})/k_{1-\alpha} \quad (4.12)$$

Zur Abschätzung des Einflusses von Kalibrierunsicherheiten auf Erkennungs- und Nachweisgrenze wird auf Abschnitt 4.9 verwiesen.

In den nachfolgend aufgeführten wichtigsten Meßproblemen wird nach Aufstellung der analytischen Formeln für die jeweilige Meßgröße deren Standardabweichung in der separierten Form abgeleitet. Mit den daraus erhaltenen Koeffizienten μ_1 und μ_2 können dann nach den Gleichungen 4.9 bis 4.12 die Erkennungs- und Nachweisgrenzen berechnet werden.

4.3 Integrale Messung (digital) mit einem Einkanalanalysator

Die Nettozählrate R_n ergibt sich aus der Differenz von Bruttozählrate R_b und Nulleffektzählrate R_0 , die jeweils mit der Meßzeit t_m bzw. t_0 ermittelt wurden:

$$R_n = R_b - R_0$$

Die Standardabweichung $s(R_n)$ errechnet sich mit Hilfe der Standardabweichungen

$$s(R_b) = \sqrt{R_b/t_m} \quad \text{und} \quad s(R_0) = \sqrt{R_0/t_0}$$

wie folgt:

$$s^2(R_n) = s^2(R_b) + s^2(R_0)$$

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}} = \sqrt{\frac{R_n}{t_m} + R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0}\right)} \quad (4.13)$$

Damit ergibt sich bei einem Vertrauensniveau $(1 - \gamma)$ für die Nettozählrate R_n der Vertrauensbereich (Meßunsicherheit):

$$R_n - k_{1-\gamma/2} \cdot \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}} \leq \hat{R}_n \leq R_n + k_{1-\gamma/2} \cdot \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}} \quad (4.14)$$

Für den Vertrauensbereich der Aktivität $A = \varphi \cdot R_n$ ergibt sich daraus:

$$\varphi \cdot R_n - \varphi \cdot k_{1-\gamma/2} \cdot \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}} \leq \varphi \cdot \hat{R}_n \leq \varphi \cdot R_n + \varphi \cdot k_{1-\gamma/2} \cdot \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}} \quad (4.15)$$

Dieser Fall wurde in der bereits erwähnten DIN-Norm (1) abgehandelt und die entsprechenden Formeln in Abschnitt 2.1 aufgeführt. Die sich für diesen Fall aus dem Formalismus nach Abschnitt 4.2 ergebenden Gleichungen werden deshalb an dieser Stelle nicht explizit aufgeführt. Anzumerken ist jedoch, daß sich einerseits für die Erkennungsgrenze im Falle nicht deutlich voneinander verschiedener Meßzeiten t_m und t_0 , sowie andererseits für die Nachweisgrenze bei nicht zu kleinen Impulszahlen nicht wesentlich andere Werte ergeben würden.

4.4 Bestimmung von Strontium-89/Strontium-90

Bei den nachfolgend angestellten Betrachtungen wird ein Meßverfahren zugrunde gelegt, bei dem die chemische Ausbeute durch Zugabe eines Sr-85-Tracers ermittelt wird. Die Bestimmungsgleichung für die zu berechnende Sr-89-Zählrate R_{Sr89} lautet dann allgemein:

$$R_{Sr89} = R_c - \omega_1 \cdot R_{Y90} - \omega_2 \cdot R_{Sr85} \quad (4.16)$$

worin bedeuten:

- R_c Nettozählrate der Gesamtmessung (Sr-89 + Sr-90 + Y-90 + Sr-85)
- R_{Y90} Nettozählrate der Y-90-Messung
- R_{Sr85} Nettozählrate der Gammamessung von Sr-85

Die Koeffizienten ω_1 und ω_2 (dimensionslos) enthalten Zählausbeuten, chemische Ausbeuten, Abkling- sowie Aufbaufaktoren. Die explizite Zusammensetzung von ω_1 und ω_2 ist der jeweiligen Meßanleitung zu entnehmen und braucht hier nicht näher dargestellt werden.

Mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung erhält man für die Standardabweichung $s(R_{Sr89})$ der Sr-89-Zählrate R_{Sr89} :

$$s^2(R_{Sr89}) = s^2(R_c) + [\omega_1 \cdot s(R_{Y90})]^2 + [\omega_2 \cdot s(R_{Sr85})]^2 \quad (4.17)$$

Setzt man nun

$$s^2(R_c) = (R_c/t_c) + R_0 \cdot \left[\frac{1}{t_c} + \frac{1}{t_0} \right]$$

t_c Meßzeit für die Messung von R_c

t_0 Meßzeit für den Nulleffekt R_0

R_0 Nulleffektzählrate,

erhält man

$$\begin{aligned} s^2(R_{Sr89}) &= (R_c/t_c) + R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_c} + \frac{1}{t_0} \right) + [\omega_1 \cdot s(R_{Y90})]^2 + [\omega_2 \cdot s(R_{Sr85})]^2 \\ &= \frac{R_c - \omega_1 R_{Y90} - \omega_2 R_{Sr85}}{t_c} + \frac{\omega_1 R_{Y90} + \omega_2 R_{Sr85}}{t_c} + \\ &\quad + R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_c} + \frac{1}{t_0} \right) + [\omega_1 \cdot s(R_{Y90})]^2 + [\omega_2 \cdot s(R_{Sr85})]^2 \\ &= \frac{R_{Sr89}}{t_c} + R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_c} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{\omega_1 R_{Y90} + \omega_2 R_{Sr85}}{t_c} + \\ &\quad + [\omega_1 \cdot s(R_{Y90})]^2 + [\omega_2 \cdot s(R_{Sr85})]^2 \end{aligned} \quad (4.18)$$

Damit erhält man $s^2(R_{Sr89})$ in der separierten Form:

$$s^2(R_{Sr89}) = \mu_1 \cdot R_{Sr89} + \mu_2 \quad (4.19)$$

mit $\mu_1 = 1/t_c$ und

$$\mu_2 = R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_c} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{\omega_1 R_{Y90} + \omega_2 R_{Sr85}}{t_c} + [\omega_1 \cdot s(R_{Y90})]^2 + [\omega_2 \cdot s(R_{Sr85})]^2$$

Mit diesen Größen μ_1 und μ_2 lautet die Standardabweichung für die Zählrate R_{Sr89} :

$$s(R_{Sr89}) = \sqrt{\mu_1 \cdot R_{Sr89} + \mu_2} \quad (4.20)$$

Durch Einsetzen von μ_1 und μ_2 in Gl. 4.9 und 4.10 und Multiplikation mit dem verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor φ_{Sr89} erhält man folgende Formeln für die *Erkennungsgrenze* der Sr-89-Aktivität:

$$G^* = \varphi_{Sr89} \cdot \frac{\mu_1 \cdot k_{1-\alpha}^2}{2} \cdot \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot \mu_2}{(\mu_1 \cdot k_{1-\alpha})^2}} \right] \quad (4.21)$$

bzw. als Näherung

$$G^* = \varphi_{Sr89} \cdot k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\mu_2} \quad (4.21 a)$$

Der hier eingehende verfahrensbezogene Kalibrierfaktor φ_{Sr89} ist der jeweiligen Meßanleitung zu entnehmen.

Durch Multiplikation der Erkennungsgrenze mit dem Faktor $(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})/k_{1-\alpha}$ ergibt sich die *Nachweisgrenze*:

$$G = \varphi_{\text{Sr89}} \cdot \frac{\mu_1(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})k_{1-\alpha}}{2} \cdot \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot \mu_2}{(\mu_1 \cdot k_{1-\alpha})^2}} \right] \quad (4.22)$$

bzw. als Näherung:

$$G = \varphi_{\text{Sr89}} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\mu_2} \quad (4.22a)$$

Der *Vertrauensbereich* der Nettozählrate R_{Sr89} umfaßt das $\pm k_{1-\gamma/2}$ -fache der Standardabweichung $s(R_{\text{Sr89}})$, die nach Gl. 4.20 mit den unter Gl. 4.19 aufgeführten Größen μ_1 und μ_2 zu berechnen ist. Durch Multiplikation mit φ_{Sr89} ergibt sich daraus der Vertrauensbereich der Sr-89-Aktivität.

Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Vertrauensbereich für die Sr-90-Aktivität werden unter Verwendung der Meßparameter der Y-90-Messung nach Abschnitt 2.1 berechnet.

Anmerkung

- a) Der hier aufgezeigte Formalismus ist auch dann anwendbar, wenn die chemische Sr-Ausbeute nicht mit Hilfe des Tracers Sr-85, sondern durch ein anderes Verfahren (z. B. AAS; Wägung) bestimmt wird. In den oben entwickelten Formeln ist dann lediglich der Koeffizient ω_2 gleich Null zu setzen:

$$\mu_2 = R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_c} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{\omega_1 \cdot R_{\text{Y90}}}{t_c} + [\omega_1 \cdot s(R_{\text{Y90}})]^2$$

- b) Das hier vorgestellte Verfahren zur Bestimmung einer Sr-89-Erkennungs- und Nachweisgrenze berücksichtigt lediglich die statistischen Fehler der eingehenden Zählraten R_c , R_{Y90} und R_{Sr85} . Im Gegensatz zur einfachen Einkanalmessung (Abschnitt 4.3), wo der Fehler des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors in allgemeinen eine untergeordnete Rolle spielt, hat es sich jedoch im Falle der Sr-89-Messung als unumgänglich erwiesen, die Fehler der Koeffizienten ω_1 und ω_2 (die selbst durch Fehlerfortpflanzung der Fehler der beteiligten Größen wie Zählausbeuten, chemische Ausbeuten usw. zu ermitteln wären) zu berücksichtigen. Der Einfluß dieser Kalibrierfehler ist umso größer, je kleiner die Sr-89-Aktivität im Verhältnis zur Sr-90-Aktivität ist. Die analytischen Formeln derart berechneter Erkennungs- und Nachweisgrenzen würden jedoch so umfangreich werden, daß sie nur mit entsprechenden Rechenprogrammen realisiert werden könnten. Daher muß hier auf eine solche Darstellung verzichtet werden.

4.5 Gammaskpektrometrische Aktivitätsmessung

Bei der γ -spektrometrischen Bestimmung von Aktivitäten aus Nettoflächen von Gammalinien, die sich aus dem Spektrumskontinuum erheben, lassen sich generell zwei Arten zur Lokalisierung der Linien und der Ermittlung ihrer Nettoflächen angeben:

- Anwendung eines automatischen *Peaksuchprogramms*, mit dem (durch eine Reihe von verschiedenen auf statistischen Verfahren beruhenden Algorithmen) die Anwesenheit von Linien festgestellt, deren energetische Lage und Nettoflächen ermittelt werden.
- Vom Vielkanalanalysator durch das Setzen von markierten Bereichen (regions of interest) unterstützte *Handauswertung* von Linien, wobei die Lage der Linie und der linke und rechte Randkanal zur Untergrundfestlegung vom Experimentator selbst vorgegeben wird. Die dabei angebotene einfachste Art der Berechnung der Nettofläche wird nach der Trapezmethode vorgenommen. Eine solche Auswertung kann durch

Vorgabe der Linien-Energien und der Auswertebereiche für die Linie und deren Untergrund auch automatisiert werden («Nuklid-Bibliotheks-orientierte Liniensuche»).

Dementsprechend müßte theoretisch zwischen zwei Arten von Nachweisgrenzen unterschieden werden:

- die dem jeweiligen Suchalgorithmus adäquate Nachweisgrenze, welche aus der statistischen Behandlung des angewendeten Algorithmus abzuleiten ist,
- die Nachweisgrenze, die für den Fall gilt, daß nur Handauswertung ohne Peaksuche durchgeführt wird. Diese ist aus dem Verfahren zur Bestimmung der Nettofläche abzuleiten.

Da sich nun zu den meisten Suchalgorithmen wegen der aufwendigen Rechnungen keine adäquaten Erkennungs- und Nachweisgrenzen angeben lassen, werden in Auswerteprogrammen im allgemeinen Nachweisgrenzenformeln benutzt, die für eine einfachere Handauswertung anzuwenden sind. In diesem Fall kann das Problem auftreten, daß die Sensitivität der Liniensuche nicht ausreicht, um mit einer großen Wahrscheinlichkeit auch genau die Linien zu finden, deren Nettoflächen größer ist als die nach den Handauswertungsverfahren ermittelten Erkennungsgrenzen. In solch einem Falle sind empirische Untersuchungen zur Anpassung der Peaksuchempfindlichkeit an die Nachweisgrenze (oder umgekehrt) erforderlich. Der Experimentator kann z. B. den Sensitivitätsparameter der Liniensuche so weit herabsetzen, daß alle Linien mit Nettoflächen, die größer als die dazugehörig ermittelten Nachweisgrenzen sind, auch gefunden werden.

Arbeitet man nun ohne ein Peaksuchprogramm, so ist die insbesondere bei kleineren Analysatorsystemen (aber auch bei der Handauswertung) am häufigsten benutzte Methode die Trapezmethode, welche den Untergrund unter der Linie *linear* approximiert und von der Bruttofläche die Fläche des Untergrundtrapezes abzieht. Obwohl bei modernen Auswerteprogrammen die Nettoflächen in der Regel durch das Anpassen von theoretischen Linienformen an die gemessenen Linien ermittelt werden, können die hier abgeleiteten Formeln dafür im allgemeinen verwendet werden. Eine öfter vorhandene, leichte Abweichung der Form des Untergrundverlaufs von der Geraden spielt bei der Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen keine wesentliche Rolle. Die Ausnahme, daß die hier vorzustellenden Formeln nicht mehr angewendet werden können, liegt dann vor, wenn nichtaufgelöste Doppel- oder Mehrfachlinien auftreten. Dann wird empfohlen, falls man die Nachweisgrenze für ein Nuklid mit mehreren Gammalinien berechnen will, auf eine ungestörte Linie zurückzugreifen.

Auf das Trapez-Verfahren zur Nettoflächenbestimmung soll nun der Formalismus zur Gewinnung der Formeln für Erkennungs- und Nachweisgrenze angewendet werden.

Zunächst werden die linke und die rechte Liniengrenze festgelegt:

Aus der durch Kalibrierungsmessungen bekannten Halbwertsbreite h (in Kanälen) bei der betreffenden Energie wird eine Sollbreite für das Untergrundtrapez als das 1,7-fache von h ermittelt; die vom Auswerteprogramm oder dem Handauswertenden aus dem Spektrum abgelesene Breite sei b' ; zur Berechnung muß dann der jeweils größere Wert (b' oder $1,7 \cdot h$) als die gesuchte Linienfußbreite b (in ganzen Kanälen) verwendet werden. Ist keine Linie vorhanden, wird $b = 1,7 \cdot h$ als Linienfußbreite angesetzt. Bezeichnet man mit σ den Breitenparameter einer Gaußfunktion, gilt: $b = 4 \cdot \sigma = 1,7 \cdot h$ (vgl. Kapitel IV.1.1).

Nach Festlegung der richtigen Linienfußbreite b (Kanäle) ordnet man dem linken Randkanal die Nummer 1 und dem rechten Randkanal die Nummer b zu und mittelt links und rechts von der Linie über jeweils L Kanäle den Untergrund [und zwar von Kanal $(1 - L)$ bis 0 auf der linken Seite und von Kanal $b + 1$ bis $(b + L)$ auf der rechten

Seite]. Es ist zweckmäßig, die Größe L etwa halb so groß wie b zu wählen oder dafür eine feste Anzahl an Kanälen (z. B. 3 bis 5) vorzugeben. Für den Zweck der Erkennungs- und Nachweisgrenzenbestimmung sollte man L aber nicht zu groß wählen, selbst wenn bei dem Verfahren zur Nettoflächenbestimmung L deutlich größer als b sein sollte. Es wird hier vorgeschlagen, zur Nachweisgrenzenermittlung L nicht größer als $b/2$ zu wählen.

Man erhält dann:

$$\text{Bruttozählrate: } R_b = \frac{1}{t_m} \sum_{i=1}^b N_i \quad (4.23)$$

$$\text{Trapezzählrate: } R_T = \frac{b}{2L \cdot t_m} \left[\sum_{i=1-L}^0 N_i + \sum_{i=b+1}^{b+L} N_i \right] \quad (4.24)$$

$$\text{Nettozählrate: } R_n = R_b - R_T \quad (4.25)$$

Da die Kanalinhalt N_i als *normalverteilte* Variable angesehen werden sollen, folgt für die einzelnen Standardabweichungen:

$$s(R_b) = \sqrt{R_b/t_m} \quad (4.26)$$

$$s(R_T) = \sqrt{(R_T \cdot b)/(2L \cdot t_m)} \quad (4.27)$$

Damit erhält man als Standardabweichung der Nettozählrate:

$$s(R_n) = \sqrt{s^2(R_b) + s^2(R_T)} = \sqrt{\frac{R_n}{t_m} + \frac{R_T}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right)} \quad (4.28)$$

Aus dieser separierten Form der Standardabweichung von R_n erhält man die Koeffizienten μ_1 und μ_2 :

$$\mu_1 = 1/t_m \quad (4.29)$$

$$\mu_2 = \frac{R_T}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right) \quad (4.30)$$

aus denen man durch Einsetzen in Gl. 4.9, 4.10 und 4.12 und Multiplikation mit dem verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor φ folgende Formeln für die Erkennungs- und Nachweisgrenze erhält:

Erkennungsgrenze

$$G^* = \frac{\varphi \cdot k_{1-\alpha}^2}{2 \cdot t_m} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4R_T \cdot t_m}{k_{1-\alpha}^2} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right)} \right] \quad (4.31 a)$$

bzw. als Näherung:

$$G^* = \varphi \cdot k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{R_T}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right)} \quad (4.31 b)$$

Nachweisgrenze

$$G = \frac{\varphi \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) k_{1-\alpha}}{2 \cdot t_m} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4R_T \cdot t_m}{k_{1-\alpha}^2} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right)} \right] \quad (4.32 a)$$

bzw. als Näherung:

$$G = \varphi \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{R_T}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right)} \quad (4.32b)$$

Für die weiter oben ausgesprochene Empfehlung, $b = 2L$ zu wählen, nimmt in den Gl. 4.31 a bis 4.32 b der Faktor $[1 + b/(2L)]$ den Wert 2 an. Mit $R_T = b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)$ entsprechen die Gleichungen 4.31 und 4.32 den in Abschnitt 2.2 aufgeführten Gleichungen für die Erkennungs- und Nachweisgrenze.

Nur für den Fall, daß das hier beschriebene Trapezverfahren in der für die Linienauswertung zur Anwendung kommenden Software oder bei einer Handauswertung verwendet wird, kann der Vertrauensbereich der Nettozählrate R_n wie folgt angegeben werden:

$$R_n - k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_n) \leq \hat{R}_n \leq R_n + k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_n) \quad (4.33)$$

wobei $s(R_n)$ nach Gl. 4.28 zu berechnen ist. Diese Gleichung entspricht der in Abschnitt 2.2 angegebenen Gl. 2.18 für den Vertrauensbereich.

Diskussion der Gleichungen 4.31 und 4.32

Das zur Ableitung der Gleichungen 4.31 und 4.32 benutzte Verfahren wird ebenfalls mit zum Teil geringfügigen Abweichungen in der Literatur angewendet (7–9). Ein wesentliches Merkmal der hier angeführten Erkennungs- und Nachweisgrenzen ist, daß sie nicht nur von der Trapezzählrate R_T , sondern auch von der Anzahl L der Untergrundmitteilungskanäle und der Fußbreite b der Linie abhängen. Je kleiner b und je größer L sind, desto kleiner werden die Erkennungs- und Nachweisgrenze.

Insbesondere ist das Ergebnis der Gleichungen 4.31 und 4.32 wichtig für Messungen mit einem NaJ(Tl)-Detektor, bei dem in der Regel mit $b > 50$ Kanälen zu rechnen ist. Um dann mit einem Ge-Halbleiterdetektor vergleichbar zu werden, muß das Verhältnis b/L bei beiden gleich sein. Der Trapezuntergrund-Abzug wird bei kleineren Analysatorsystemen hardwaremäßig angeboten, dabei wird zum Teil jedoch mit $L = 1$ gearbeitet. Das ist aber gerade für NaJ(Tl)-Detektoren wegen des dann großen Quotienten b/L sehr ungünstig.

Es sollte stets experimentell geprüft werden, ob die Sensitivität der Algorithmen zur automatischen Liniensuche und die Größe der berechneten Erkennungs- und Nachweisgrenzen miteinander im Einklang sind. Hierzu wird zur Wahl der Irrtumswahrscheinlichkeit auf den Abschnitt 2.5 verwiesen.

4.6 Gammaskopmetrische Aktivitätsmessung bei Vorhandensein einer interferierenden Linie im Nulleffektspektrum

Bei einer Reihe von gammaskopmetrischen Anwendungen kommt es vor, daß an der Stelle der zu analysierenden Linie im dazugehörigen Nulleffektspektrum ebenfalls eine Linie auftritt.

Beispiele:

K-40: 1460,8 keV, mit Ge-Detektor,
diese Linie tritt auch im Nulleffekt auf

Ra-226: 609,3 keV, mit Ge-Detektor,
im Nulleffektspektrum treten Linien der Radionuklide aus der Ra-226-Zerfallsreihe auf

Im Kapitel IV.1.2 der Meßanleitungen werden mögliche, im Nulleffekt auftretende Gammalinien aufgeführt.

Man bestimmt also von der dem Probeneffekt zuzuordnenden Linie die Daten R_n , R_T , b , L und t_m und zieht von ihrer Zählrate R_n die Zählrate R_{n0} der Nulleffektlinie (mit Daten R_{n0} , R_{T0} , b_0 , L_0 , t_0) ab.

Die dem Probenbeitrag entsprechende Nettozählrate R_D ist also:

$$R_D = R_n - R_{n0} \quad (4.34)$$

Die dazugehörigen Standardabweichungen lauten:

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{R_n}{t_m} + \frac{R_T}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right)} \quad (4.35a)$$

$$s(R_{n0}) = \sqrt{\frac{R_{n0}}{t_0} + \frac{R_{T0}}{t_0} \cdot \left(1 + \frac{b_0}{2L_0}\right)} \quad (4.35b)$$

$$s(R_D) = \sqrt{s^2(R_n) + s^2(R_{n0})} \quad (4.35c)$$

Nach Einsetzen der Gl. 4.35a und 4.35b in die Gl. 4.35c und quadrieren ergibt sich:

$$s^2(R_D) = \frac{R_n - R_{n0}}{t_m} + \frac{R_n}{t_m} + \frac{R_{n0}}{t_0} + \frac{R_T}{t_m} \left(1 + \frac{b}{2L}\right) + \frac{R_{T0}}{t_0} \left(1 + \frac{b_0}{2L_0}\right)$$

$$s(R_D) = \sqrt{\frac{R_D}{t_m} + \frac{R_T}{t_m} \left(1 + \frac{b}{2L}\right) + R_{n0} \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0}\right) + \frac{R_{T0}}{t_0} \left(1 + \frac{b_0}{2L_0}\right)} \quad (4.36)$$

Hieraus lassen sich die Koeffizienten μ_1 und μ_2 ablesen:

$$\mu_1 = 1/t_m \quad (4.37a)$$

$$\mu_2 = \frac{R_T}{t_m} \left(1 + \frac{b}{2L}\right) + R_{n0} \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0}\right) + \frac{R_{T0}}{t_0} \cdot \left(1 + \frac{b_0}{2L_0}\right)$$

$$\mu_2 = \frac{1}{t_m} \left[R_T \left(1 + \frac{b}{2L}\right) + R_{n0} + \frac{t_m}{t_0} \left[R_{n0} + R_{T0} \cdot \left(1 + \frac{b_0}{2L_0}\right) \right] \right] \quad (4.37b)$$

Nach Gl. 4.35b läßt sich die Gleichung für μ_2 weiter umformen zu:

$$\mu_2 = \frac{1}{t_m} \left[R_T \left(1 + \frac{b}{2L}\right) + R_{n0} + \frac{t_m}{t_0} [t_0 \cdot s^2(R_{n0})] \right]$$

$$\mu_2 = \frac{1}{t_m} \left[R_T \left(1 + \frac{b}{2L}\right) + R_{n0} + t_m \cdot s^2(R_{n0}) \right] \quad (4.37c)$$

Hierin ist $s^2(R_{n0})$ die Varianz der Nettozählrate der Nulleffektlinie, eine Größe, die bei der Auswertung der Nulleffektlinie leicht zu erhalten ist: als das Quadrat der relativen Standardabweichung multipliziert mit dem Quadrat von R_{n0} .

Durch Einsetzen von μ_1 und μ_2 in Gl. 4.9, 4.10 und 4.12 und Multiplikation mit dem

verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor φ erhält man folgende Formeln für die Erkennungs- und Nachweisgrenze:

Erkennungsgrenze

$$G^* = \frac{\varphi \cdot k_{1-\alpha}^2}{2 \cdot t_m} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4t_m}{k_{1-\alpha}^2} \left[R_T \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{n0} + t_m \cdot s^2(R_{n0}) \right]} \right] \quad (4.38a)$$

bzw. als Näherung

$$G^* \approx \varphi \cdot k_{1-\alpha} \sqrt{\frac{1}{t_m} \left[R_T \cdot \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{n0} + t_m \cdot s^2(R_{n0}) \right]} \quad (4.38b)$$

Nachweisgrenze

$$G = \frac{\varphi \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot k_{1-\alpha}}{2 \cdot t_m} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4t_m}{k_{1-\alpha}^2} \left[R_T \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{n0} + t_m \cdot s^2(R_{n0}) \right]} \right] \quad (4.39a)$$

bzw. als Näherung:

$$G \approx \varphi \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{1}{t_m} \left[R_T \cdot \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{n0} + t_m \cdot s^2(R_{n0}) \right]} \quad (4.39b)$$

Für den Fall, daß keine Nulleffektlinien vorhanden sind [$R_{n0}, s^2(R_{n0}) \rightarrow 0$], gehen die Gleichungen 4.38 bzw. 4.39 in die Gleichungen 4.31 bzw. 4.32 über.

Der für diese Art der Auswertung gültige Vertrauensbereich der dem Probenbeitrag zuzuordnenden Nettozählrate R_D kann wie folgt angegeben werden:

$$R_D - k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_D) \leq \hat{R}_D \leq R_D + k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_D) \quad (4.40)$$

worin $s(R_D)$ nach der folgenden Gl. 4.41 zu berechnen ist:

$$s(R_D) = \sqrt{\frac{1}{t_m} \cdot \left[R_D + R_T \cdot \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{n0} + t_m \cdot s^2(R_{n0}) \right]} \quad (4.41)$$

4.7 Gammaskpektrometrische Aktivitätsmessung bei Vorhandensein einer interferierenden Linie im Probenspektrum

Die im Abschnitt 4.5 entwickelten Formeln sind nur anwendbar, wenn eine auszuwertende Linie eines Nuklids NA nicht durch Linien eines Nuklids NB überlagert wird. Es gibt jedoch Fälle, wo es nicht möglich ist, für die Ermittlung der Nachweisgrenze des Nuklids NA auf andere, störungsfreie Linien auszuweichen. Ein gutes Beispiel dafür ist der Nachweis von Cs-137 (Nuklid NA) über die 661,6-keV-Linie bei gleichzeitigem Vorhandensein von Ag-110m (Nuklid NB), welches eine Linie bei 657,8 keV emittiert und die 661,6-keV-Linie umso deutlicher überlagert, je größer einerseits die Ag-110m-Aktivität im Verhältnis zur Cs-137-Aktivität ist, und je schlechter andererseits das Energieauflösungsvermögen des Detektors ist.

Um für diesen Fall Erkennungs- und Nachweisgrenzen des Nuklids NA zumindest abschätzen zu können, wird unterstellt, daß zunächst durch *eine entsprechend vergrößerte*

Fußbreite b , die die gesamte Doppellinie umfaßt, eine Nettozählrate R_S der Doppellinie ermittelt wird, die der Summe der Beiträge der Nuklide NA und NB entspricht, indem die Trapezzählrate R_T des Untergrunds mit der Breite b von der Gesamtzählrate R_b im Bereich der b -Kanäle abgezogen wird. Für den in R_S enthaltenen, abzuziehenden Anteil des Nuklids NB wird angenommen, daß er aus der Aktivität A_{NB} des Nuklids NB berechnet werden kann: als das Produkt aus der Aktivität A_{NB} , der Zählausbeute ϵ_{NB} bei der Energie der betrachteten Doppellinie und der Emissionswahrscheinlichkeit p_{NB} der in der Doppellinie enthaltenen Linie des Nuklids NB. Die Aktivität des Nuklids NB kann dabei aus einer oder mehreren seiner anderen Linien berechnet werden. Wir können also hier voraussetzen, daß für das Nuklid NB sowohl die Aktivität A_{NB} als auch seine Standardabweichung $s(A_{NB})$ bekannt sind.

Die dem Beitrag des Nuklids NA zuzuordnende Nettozählrate R_{NA} , für die Erkennungs- und Nachweisgrenze abzuschätzen sind, lautet also:

$$R_{NA} = R_S - R_{NB} \quad (4.42a)$$

$$R_{NA} = R_S - A_{NB} \cdot \epsilon_{NB} \cdot p_{NB} \quad (4.42b)$$

Für die nachfolgende Fehlerrechnung ist es in diesem Fall von besonderer Bedeutung, den Fehler der Zählausbeute $s(\epsilon_{NB})$ mitzuberechnen, auch wenn er – als relativer Fehler – nicht mehr als z. B. 5% beträgt. Dieser kleine Fehler ist nämlich von entscheidender Bedeutung, wenn ein kleiner Linienbeitrag des Nuklids NA von einem großen Linienbeitrag von NB überlagert wird. Weiterhin wird der Einfachheit halber unterstellt, daß der Fehler der Emissionswahrscheinlichkeit vernachlässigbar klein ist.

Unter diesen Voraussetzungen lautet die Standardabweichung der Nettozählrate R_S der Doppellinie:

$$s(R_S) = \sqrt{\frac{R_S}{t_m} + \frac{R_T}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right)} \quad (4.43)$$

Damit ergibt sich die Standardabweichung der interessierenden Zählrate R_{NA} :

$$\begin{aligned} s(R_{NA}) &= \sqrt{s^2(R_S) + s^2(R_{NB})} \\ s(R_{NA}) &= \sqrt{\frac{R_S}{t_m} + \frac{R_T}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right) + s^2(R_{NB})} \\ s(R_{NA}) &= \sqrt{\frac{R_S - R_{NB}}{t_m} + \frac{R_{NB}}{t_m} + \frac{R_T}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right) + s^2(R_{NB})} \\ s(R_{NA}) &= \sqrt{\frac{R_{NA}}{t_m} + \frac{R_{NB}}{t_m} + \frac{R_T}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right) + s^2(R_{NB})} \\ s(R_{NA}) &= \sqrt{\frac{R_{NA}}{t_m} + \frac{1}{t_m} \left[R_T \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right) + R_{NB} + t_m \cdot s^2(R_{NB}) \right]} \end{aligned} \quad (4.44)$$

Hieraus lassen sich die Koeffizienten μ_1 und μ_2 ablesen:

$$\mu_1 = 1/t_m \quad (4.45a)$$

$$\mu_2 = \frac{1}{t_m} \left[R_T \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right) + R_{NB} + t_m \cdot s^2(R_{NB}) \right] \quad (4.45b)$$

Hierin ist $s^2(R_{NB})$ die Varianz des Zählratenbeitrags des Nuklids NB zur Doppellinie. Diese kann aus den anderweitig abschätzbaren relativen Fehlern der Aktivität A_{NB} und der Zählhausbeute ϵ_{NB} bei der Energie der Doppellinie wie folgt erhalten werden:

$$s^2(R_{NB}) = (R_{NB})^2 \cdot \left(\frac{s^2(A_{NB})}{A_{NB}^2} + \frac{s^2(\epsilon_{NB})}{\epsilon_{NB}^2} \right) \quad (4.46)$$

Durch Einsetzen von μ_1 und μ_2 in Gl. 4.9, 4.10 und 4.12 und Multiplikation mit dem verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor φ_{NA} des Nuklids NA erhält man folgende Formeln für die Erkennungs- und Nachweisgrenze der Aktivität des Nuklids NA:

Erkennungsgrenze

$$G^* = \frac{\varphi_{NA} \cdot k_{1-\alpha}^2}{2 \cdot t_m} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4t_m}{k_{1-\alpha}^2} \left[R_T \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{NB} + t_m \cdot s^2(R_{NB}) \right]} \right] \quad (4.47a)$$

bzw. als Näherung:

$$G^* \approx \varphi_{NA} \cdot k_{1-\alpha} \sqrt{\frac{1}{t_m} \left[R_T \cdot \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{NB} + t_m \cdot s^2(R_{NB}) \right]} \quad (4.47b)$$

Nachweisgrenze

$$G = \frac{\varphi_{NA} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) k_{1-\alpha}}{2 \cdot t_m} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4t_m}{k_{1-\alpha}^2} \left[R_T \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{NB} + t_m \cdot s^2(R_{NB}) \right]} \right] \quad (4.48a)$$

bzw. als Näherung:

$$G \approx \varphi_{NA} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{1}{t_m} \left[R_T \cdot \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{NB} + t_m \cdot s^2(R_{NB}) \right]} \quad (4.48b)$$

Vergleicht man diese Gleichungen 4.47 und 4.48 mit den entsprechenden des Abschnitts 4.6 (Gl. 4.38 und 4.39), wo der Beitrag einer zusätzlichen Nulleffektlinie behandelt wurde, stellt man fest, daß die Gleichungen formal genau übereinstimmen. Der einzige, aber entscheidende, Unterschied zum Abschnitt 4.6, der den Gleichungen äußerlich nicht anzusehen ist, besteht darin, daß hier der Fehler der Zählhausbeute gemäß Gl. 4.46 unbedingt berücksichtigt werden muß!

Der für diese Art der Auswertung gültige Vertrauensbereich der dem Nuklid NA zuzuordnenden Nettozählrate R_{NA} kann wie folgt angegeben werden:

$$R_{NA} - k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_{NA}) \leq \hat{R}_{NA} \leq R_{NA} + k_{1-\gamma/2} \cdot s(R_{NA}) \quad (4.49)$$

worin $s(R_{NA})$ nach der folgenden Gl. 4.50 zu berechnen ist:

$$s(R_{NA}) = \sqrt{\frac{1}{t_m} \cdot \left[R_{NA} + R_T \cdot \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{NB} + t_m \cdot s^2(R_{NB}) \right]} \quad (4.50)$$

4.8 Low-Level-Alpha-Spektrometrie mit Oberflächensperrschichtdetektoren

Hier wird angenommen, daß sich die zu einem Alphastrahler gehörende Nettozählrate einfach aus der Differenz der Linien-Bruttozählrate R_b des Effektspektrums und der aus einer separaten Messung erhaltenen Nulleffektzählrate R_0 im Bereich der Linie ergibt, wobei beide Einzelzählraten auf die Aufsummierung in energetisch vergleichbar großen Kanalbereichen zurückgehen.

Die Vorgehensweise, um Erkennungs- und Nachweisgrenzen abschätzen zu können, besteht also darin, anzunehmen, die beiden Zählraten R_b und R_0 seien durch integrale Messungen mit einem Einkanalanalysator erhalten worden. Damit können die in Abschnitt 2.1 dargestellten Gleichungen für die Erkennungsgrenze und die Nachweisgrenze direkt angewendet werden.

An dieser Stelle soll aber speziell auf die Fehlerrechnung für die Aktivität von Alpha-Strahlern eingegangen werden, die mit der Tracertechnik mit einem zugesetzten inneren Standard gemessen werden. Ein Beispiel ist die Messung von Plutonium-Isotopen mit zugesetztem Pu-242-Tracer. In diesem Fall, der typisch für die Alpha-Spektrometrie ist, treten die chemische Ausbeute und die Detektor-Nachweiswahrscheinlichkeit nicht explizit in der Ergebnisformel auf. Die Aktivität des zu bestimmenden Alpha-Strahlers wird dabei auf die genau bekannte Aktivität des vor Beginn der Analyse zugegebenen Tracers zurückgeführt. Die zu bestimmende Aktivität A wird danach wie folgt berechnet:

$$A = A_{\text{Tr}} \cdot \frac{R_p}{R_{\text{Tr}}} \quad (4.51a)$$

bzw. bei Verwendung von Impulszahlen:

$$A = A_{\text{Tr}} \cdot \frac{(N_p - q \cdot N_{p0})}{(N_{\text{Tr}} - q \cdot N_{\text{T0}})} \quad (4.51b)$$

Hierin und für die folgenden Betrachtungen bedeuten:

- A_{Tr} zugegebene Aktivität des Tracers (Bq)
- R_p Nettozählrate der zu bestimmenden Alpha-Linie der Probe
- N_p Bruttoimpulsanzahl der zu bestimmenden Alpha-Linie der Probe
(auf Meßzeit t_m bezogen)
- N_{p0} Nulleffektimpulsanzahl im Linien-Bereich der zu messenden Probe
(auf Meßzeit t_0 bezogen)
- R_{Tr} Nettozählrate der Alpha-Linie des Tracers
- N_{Tr} Bruttoimpulsanzahl im Linien-Bereich des Tracers
(auf Meßzeit t_m bezogen)
- N_{T0} Nulleffektanzahl im Linien-Bereich des Tracers
(auf Meßzeit t_0 bezogen)
- t_m Meßzeit der Probe (s)
- t_0 Meßzeit des Nulleffektes (Blindprobe) (s)
- ε Detektor-Nachweiswahrscheinlichkeit ($\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- q Verhältnis t_m/t_0

Zur Fehlerfortpflanzung für die Standardabweichung von A werden die in Abschnitt 4.9.1 angegebenen Regeln angewandt, wobei alle Größen als fehlerbehaftet angesehen werden. Diese ausführliche Vorgehensweise hat sich in der Anwendung der Low-Level-Alpha-Spektrometrie eingebürgert. Man erhält:

$$\frac{s^2(A)}{A^2} = \frac{s^2(R_p)}{R_p^2} + \frac{s^2(R_{Tr})}{R_{Tr}^2} + \frac{s^2(A_{Tr})}{A_{Tr}^2} \quad (4.52a)$$

bzw. bei Verwendung von Impulsanzahlen:

$$\frac{s^2(A)}{A^2} = \frac{s^2(N_p - q \cdot N_{P0})}{(N_p - q \cdot N_{P0})^2} + \frac{s^2(N_{Tr} - q \cdot N_{T0})}{(N_{Tr} - q \cdot N_{T0})^2} + \frac{s^2(A_{Tr})}{A_{Tr}^2} \quad (4.52b)$$

Unter Anwendung von Gl. 4.13 für die Standardabweichungen der Nettozählraten, wobei $R_{P0} = N_{P0}/t_0$ und $R_{T0} = N_{T0}/t_0$ zu setzen ist, lassen sich diese Gleichungen wie folgt weiter umformen:

$$s(A) = A \cdot \sqrt{\frac{R_p + R_{P0}(1+q)}{t_m \cdot R_p^2} + \frac{R_{Tr} + R_{T0}(1+q)}{t_m \cdot R_{Tr}^2} + \frac{s^2(A_{Tr})}{A_{Tr}^2}} \quad (4.53a)$$

$$s(A) = A \cdot \sqrt{\frac{N_p + q^2 \cdot N_{P0}}{(N_p - q \cdot N_{P0})^2} + \frac{N_{Tr} + q^2 \cdot N_{T0}}{(N_{Tr} - q \cdot N_{T0})^2} + \frac{s^2(A_{Tr})}{A_{Tr}^2}} \quad (4.53b)$$

Die Gleichungen 4.53a, b stellen die Formeln für die Standardabweichung der Aktivität A dar. Je nach Meßbedingungen lassen sie sich noch vereinfachen. Ist z. B. die zugegebene Traceraktivität groß genug, dann kann die zur Tracer-Linie gehörige Nulleffektimpulsanzahl N_{T0} gegen die Bruttoimpulsanzahl N_{Tr} vernachlässigt werden; der mittlere Term unter der Wurzel von Gl. 4.53b vereinfacht sich dann zu $(1/N_{Tr})$.

Wie in Abschnitt 4.9.2 gezeigt wird, kann der Einfluß der Fehler der Tracer-Impulsanzahlen sowie der Traceraktivität A_{Tr} , solange diese nicht einige Prozent deutlich übersteigen, auf die Erkennungs- und Nachweisgrenze vernachlässigt werden. Um demzufolge nach Abschnitt 2.1 die Erkennungs- und Nachweisgrenze berechnen zu können, wird formal die folgende chemische Ausbeute η (Gl. 4.54) eingeführt:

$$\eta = \frac{R_p}{\epsilon \cdot A_{Tr}} \quad (4.54a)$$

bzw. bei Verwendung von Impulsanzahlen:

$$\eta = \frac{(N_{Tr} - q \cdot N_{T0})/t_m}{\epsilon \cdot A_{Tr}} \quad (4.54b)$$

Durch Kombination von Gl. 4.51 und 4.54 erhält man die zu Gl. 4.51 analoge, in der für Abschnitt 2.1 erforderlichen Form:

$$A = (N_p - q \cdot N_{P0})/t_m / (\epsilon \cdot \eta) = R_p / (\epsilon \cdot \eta) \quad (4.55)$$

Mit den hierin definierten Größen können Erkennungs- und Nachweisgrenze nach Gl. 2.1 bzw. G. 2.4 berechnet werden. Die kürzeren Näherungsformeln 2.2 und 2.5 sollten hier nicht angewendet werden.

4.9 Einfluß der Unsicherheit des Kalibrierfaktors auf Standardabweichung, Erkennungs- und Nachweisgrenze der Aktivität

Die in den Abschnitten 2 und 4.2 für die Nettozählrate R_n vorgestellten allgemeinen Formeln für deren Standardabweichung, Erkennungs- und Nachweisgrenze haben zur Voraussetzung, daß der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor ϕ , der sich i. a. aus mehreren Meßparametern zusammensetzt, als fehlerfrei betrachtet wird.

Durch Anwendung der «Gaußschen Fehlerfortpflanzung» soll hier gezeigt werden, wie sich die Berücksichtigung eines Fehlers für ϕ auf die genannten Größen auswirkt. Ein auf der «Gaußschen Fehlerfortpflanzung» beruhender Ansatz für die Ableitung von Formeln für die Erkennungs- und Nachweisgrenze führt zu einer relativ einfachen Erweiterung der Gleichungen 4.9 bis 4.12. Damit lassen sich *Abschätzungen* des Einflusses des Fehlers von ϕ erhalten. Es sei aber schon hier daraufhingewiesen, daß sich zu dieser Problematik eine DIN-Norm in Vorbereitung befindet (10). Dort wird zur statistischen Behandlung die negative Binomialverteilung verwendet, woraus sich andere Formeln für Erkennungs- und Nachweisgrenze ergeben.

4.9.1 Grundregeln zur Fehlerfortpflanzung

Der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor ϕ wird sich im allgemeinen aus mehreren fehlerbehafteten Meßgrößen X_i zusammensetzen. Die wichtigsten sich aus der «Gaußschen Fehlerfortpflanzung» ergebenden einfachen Regeln werden im folgenden aufgeführt. Dabei sei Y eine Größe, die sich aus mehreren Meßgrößen X_i zusammensetzt, wobei a , b , c fehlerfreie Konstanten seien. Dabei wird ausdrücklich vorausgesetzt, daß keine Korrelationen zwischen den X_i vorhanden sind, so daß entsprechende Kovarianzen nicht berücksichtigt werden müssen.

Addition und Subtraktion:

$$Y = a \cdot X_1 \pm b \cdot X_2 \pm c \cdot X_3 \pm \dots$$

Varianz:

$$s^2(Y) = a^2 \cdot s^2(X_1) + b^2 \cdot s^2(X_2) + c^2 \cdot s^2(X_3) + \dots \quad (4.56)$$

Multiplikation und Division:

$$Y = \pm a \cdot X_1^{\pm 1} \cdot X_2^{\pm 1} \cdot X_3^{\pm 1}$$

Varianz:

$$s^2(Y) = (a \cdot X_2 \cdot X_3)^2 \cdot s^2(X_1) + (a \cdot X_1 \cdot X_3)^2 \cdot s^2(X_2) + (a \cdot X_1 \cdot X_2)^2 \cdot s^2(X_3) \quad (4.57)$$

relative Varianz:

$$s^2(Y)/Y^2 = s^2(X_1)/X_1^2 + s^2(X_2)/X_2^2 + s^2(X_3)/X_3^2 \quad (4.58)$$

Potenz:

$$Y = a \cdot X_1^{(\pm b)}$$

Relative Standardabweichung:

$$s(Y)/Y = b \cdot s(X_1)/X_1 \quad (4.59)$$

Exponentialfunktion:

$$Y = a \cdot e^{(\pm b \cdot x_1)}$$

Relative Standardabweichung:

$$s(Y)/Y = b \cdot s(X_1) \quad (4.60)$$

Logarithmus:

$$Y = a \cdot \ln(\pm b \cdot X_1)$$

Standardabweichung:

$$s(Y) = a \cdot s(X_1)/X_1 \quad (4.61)$$

Die ermittelte Aktivität A kann im allgemeinen als ein Produkt aus einer Nettozählrate und einem verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor, oder z. B. im Falle der Sr-89-Bestimmung, als eine Summe aus solchen Produkten, dargestellt werden. Unter Verwendung obiger Regeln zur Fehlerfortpflanzung kann sowohl die Standardabweichung des Kalibrierfaktors, als auch die Standardabweichung der ermittelten Aktivität A berechnet werden.

4.9.2 Herleitung von Erkennungs- und Nachweisgrenze

Unter Anwendung der Fehlerfortpflanzungs-Regeln für die Aktivität A, die sich als Produkt darstellen läßt:

$$A = \varphi \cdot R_n$$

erhält man für die Varianz $s^2(A)$:

$$s^2(A) = [R_n \cdot s(\varphi)]^2 + [\varphi \cdot s(R_n)]^2 \quad (4.62)$$

Setzt man $Z = s(\varphi)/\varphi$ (relativer Fehler des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors) und ersetzt die Varianz von R_n durch die Gleichung 4.7 aus Abschnitt 4.2, ergibt sich:

$$s^2(A) = \varphi^2 \cdot [(Z \cdot R_n)^2 + \mu_1 \cdot R_n + \mu_2] \quad (4.63)$$

Hierin haben μ_1 und μ_2 die gleiche Bedeutung wie in Abschnitt 4.2 und folgende. Analog zu Gl. 4.2 ergibt sich für die Erkennungsgrenze der Aktivität:

$$A^* = \varphi \cdot R_n^* = k_{1-\alpha} \cdot s(A^*) \quad (4.64)$$

Setzt man nun hierin Gl. 4.63 ein, kürzt φ auf beiden Seiten weg und quadriert dann, erhält man:

$$R_n^{*2} = k_{1-\alpha}^2 \cdot (Z^2 \cdot R_n^{*2} + \mu_1 \cdot R_n^* + \mu_2) \quad (4.65)$$

Diese in R_n^* quadratische Gleichung hat die folgende Lösung für die Erkennungsgrenze:

$$R_n^* = \frac{\mu_1 \cdot k_{1-\alpha}^2}{2 \cdot \theta} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot \mu_2 \cdot \theta}{(\mu_1 \cdot k_{1-\alpha})^2}} \right] \quad (4.66)$$

worin $\theta = 1 - Z^2 \cdot k_{1-\alpha}^2$ bedeutet.

Das Auftreten von θ ist die einzige Änderung gegenüber der Gl. 4.9. Wenn der relative Fehler von φ nur wenige Prozent beträgt, Z^2 also klein gegen 1 ist, dann ist θ nahe bei 1, so daß der Wert der Erkennungsgrenze sich kaum von dem unterscheidet, der nach den vorangehenden Abschnitten für den Fall des nicht berücksichtigten Fehlers des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors berechnet wurde.

Die zu Gl. 4.10 analoge Näherung hat jetzt die Form

$$R_n^* \approx k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{(\mu_2/\theta)} \quad (4.67)$$

Beträgt z. B. der relative Fehler von φ 10 %, d. h. $Z = 0,10$, ergibt sich $\theta = 0,91$. Die sich bei Berücksichtigung dieses Fehlers für die Näherung nach Gl. 4.67 ergebende Erhöhung beträgt demnach etwa 5 %. Für einen Kalibrier-Fehler von 5 % hätte die Korrektur nur 1 % betragen. Erst bei größeren Werten des relativen Fehlers von φ wird der Einfluß auf die Erkennungsgrenze (ebenso auch auf die Nachweisgrenze) beträchtlich.

Wie in Abschnitt 4.2 erhält man die Aktivitäts-Erkennungsgrenze G^* durch Multiplikation der Gleichungen 4.66 bzw. 4.67 mit φ :

$$G^* = \varphi \cdot R_n^* \quad (4.68)$$

Für die Aktivitäts-Nachweisgrenze G ergibt sich entsprechend:

$$G = \varphi \cdot R_n^* \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})/k_{1-\alpha} \quad (4.69)$$

5 Prinzip der Herleitung der Gleichungen in der DIN-Norm 25482 Teil 1

Sowohl die Brutto- als auch die Nulleffektimpulsanzahlen werden als poissonverteilt betrachtet. Da aber – analog zu Gl. 4.1 – die Differenz zweier solcher Poisson-Variablen (Brutto- minus Nulleffektimpulsanzahl) getestet wird, die nicht mehr notwendigerweise poissonverteilt sein muß, führt man vor dem Test eine Wurzeltransformation dieser Variablen aus. Die wurzeltransformierten Impulszahlen sind bis herunter zu sehr kleinen Impulsanzahlen in sehr guter Näherung normal verteilt, was dann auch für die Differenz gilt.

Erkennungsgrenze

Dies führt zu folgendem Ansatz:

«Verwirf die Hypothese H_0 , der Erwartungswert der Bruttozählrate sei identisch mit dem Erwartungswert der Nulleffektzählrate, wenn gilt:

$$\sqrt{R_b + \frac{k_{1-\alpha}^2 \cdot t_0}{4 \cdot t_m \cdot (t_0 + t_m)}} - \sqrt{R_0 + \frac{k_{1-\alpha}^2 \cdot t_m}{4 \cdot t_0 \cdot (t_0 + t_m)}} > \frac{k_{1-\alpha}}{2} \cdot \sqrt{\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}} \quad \text{.} \text{.} \text{.} \quad (5.1)$$

Durch Übergang zum Fall «= \Rightarrow » ergibt sich aus diesem Ansatz die Erkennungsgrenze nach Gl. 2.1 in Abschnitt 2.1.

Zum gleichen Resultat für die Erkennungsgrenze kommt man mit dem folgenden – sehr viel anschaulicheren – Ansatz (12). Unter der Annahme der Hypothese H_0 , daß der Erwartungswert der Bruttozählrate identisch mit dem Erwartungswert der Nulleffektzählrate ist, repräsentieren die verfügbaren Schätzwerte R_b und R_0 denselben Erwar-

tungswert. Ein verbesserter Schätzwert dieses Erwartungswertes \hat{R}_0 in dem Testansatz Gl. 5.2

$$R_n > \sqrt{\frac{\hat{R}_0}{t_0} + \frac{\hat{R}_0}{t_m}} \quad (5.2)$$

wird dann durch die folgende «Mittelung» erhalten:

$$R_0 = \frac{N_b + N_0}{t_m + t_0} \quad (5.3)$$

Setzt man den Schätzwert (5.3) anstelle des Erwartungswertes \hat{R}_0 in Gl. 5.2 ein, kommt man nach einiger Umformung zu dem geänderten Testansatz:

$$R_n > \sqrt{\frac{R_b}{t_0} + \frac{R_0}{t_m}} \quad (5.4)$$

Der Übergang zum Grenzfall «=» in dieser Relation führt dann zu einer quadratischen Gleichung, deren in üblicher Weise vorgenommene Lösung (vgl. Abschnitt 4.2) genau die Gl. 2.1 aus Abschnitt 2.1 ergibt.

Die in Gl. 5.3 vorgenommene Mittelung ist also die Ursache dafür, daß in Gl. 5.4 die Indizes der Zählraten und der Meßzeiten «über Kreuz vertauscht sind». Genau diese Index-Vertauschung ist die Ursache dafür, daß auch in Gl. 2.1 die Meßzeiten t_m und t_0 miteinander vertauscht sind gegenüber dem Ergebnis, welches man aus der Anwendung des Formalismus in Abschnitt 4.2 erhalten würde.

Nachweisgrenze

Die Testgleichung für die Nachweisgrenze wird nach Wurzeltransformation durch folgende einfache Relation dargestellt (14):

$$\sqrt{\hat{R}_b} - \sqrt{\hat{R}_0} > \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{2} \cdot \sqrt{\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0}} \quad (5.5)$$

Durch Umstellen und quadrieren im Grenzfall «=» ergibt sich:

$$\hat{R}_b^* = \hat{R}_0 + \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2}{4} \cdot \left[\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right] + (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\hat{R}_0 \cdot \left[\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right]} \quad (5.6)$$

Mit $\hat{R}_n^* = \hat{R}_b^* - \hat{R}_0$ folgt aus dieser Gleichung genau die in Gl. 2.4 angegebene Nachweisgrenze.

6 Beispiele für die Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen

Im folgenden sollen die in den Abschnitten 2 und 4 aufgestellten Formeln anhand von Beispielen angewendet werden.

Anstelle der vollständigen Angabe der Vertrauensbereiche werden in diesem Abschnitt

nur die einfachen Standardabweichungen angeben, aus denen man dann durch Multiplikation mit dem Quantil $k_{1-\gamma/2}$, wie in den Abschnitten 2 und 4 angegeben, einen entsprechenden Vertrauensbereich bilden kann.

6.1 Bestimmung von Tritium in Wasser mit Hilfe einer LSC-Messung

Für die Berechnung werden folgende Daten verwendet:

R_b	Bruttozählrate	$(0,072 \text{ s}^{-1})$
R_0	Nulleffektzählrate	$(0,0517 \text{ s}^{-1})$
t_0	Meßzeit des Nulleffektes	$(2,4 \cdot 10^4 \text{ s})$
t_m	Meßzeit der Tritiumprobe	$(2,4 \cdot 10^4 \text{ s})$
ε	Nachweiswahrscheinlichkeit	$(0,20 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
V	Volumen der Probe	$(0,010 \text{ l})$
$k_{1-\alpha}$	Quantil der Normalverteilung	$(3,0)$
$k_{1-\beta}$	Quantil der Normalverteilung	$(1,645)$

Das Ergebnis für die Aktivitätskonzentration c erhält man wie folgt:

$$c = (R_b - R_0)/(\varepsilon \cdot V) = R_n/(\varepsilon \cdot V)$$

$$c = (0,072 - 0,0517)/(0,20 \cdot 0,01) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 10,2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für die Standardabweichung der Aktivitätskonzentration c erhält man mit Gl. 4.13:

$$s(c) = s(R_n)/(\varepsilon \cdot V) = \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}}/(\varepsilon \cdot V)$$

$$s(c) = \sqrt{\frac{0,072}{24000} + \frac{0,0517}{24000}}/(0,20 \cdot 0,01) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$s(c) = 0,00227/0,0020 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 1,14 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Berechnung der Erkennungsgrenze wird nach Gl. 2.1 durchgeführt. Für den verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor ergibt sich:

$$\varphi = 1/(\varepsilon \cdot V) = 1/(0,20 \cdot 0,01) \text{ Bq} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}^{-1} = 500 \text{ Bq} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die *Erkennungsgrenze* lautet:

$$g^* = \varphi \cdot \frac{k_{1-\alpha}^2}{2 \cdot t_0} \cdot \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4R_0 \cdot t_0}{k_{1-\alpha}^2} \cdot \left(1 + \frac{t_0}{t_m}\right)} \right]$$

$$g^* = 500 \cdot \frac{9}{2 \cdot 24000} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 0,0517 \cdot 24000}{9} \cdot \left(1 + \frac{24000}{24000}\right)} \right] \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g^* = 0,09375 \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4963}{9} \cdot (1 + 1,0)} \right] \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g^* = 0,09375 \cdot (1 + \sqrt{1103,9}) = \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 3,21 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für die *Nachweisgrenze* nach Gl. 2.4 ergibt sich:

$$g = 500 \left[(3,0 + 1,645) \sqrt{0,0517 \cdot \left(\frac{1}{24000} + \frac{1}{24000} \right)} + \frac{(3 + 1,645)^2}{4} \cdot \left(\frac{1}{24000} + \frac{1}{24000} \right) \right] \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g = 500 \cdot (4,645 \cdot \sqrt{4,308 \cdot 10^{-6}} + 4,495 \cdot 10^{-4}) \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 5,05 \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Bewertung des Ergebnisses

Da die gefundene H-3-Aktivitätskonzentration von $10,2 \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ größer als die Erkennungsgrenze von $3,21 \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ist, kann angenommen werden, daß eine Aktivität in der Probe vorliegt. Als Ergebnis ist – auf zwei signifikante Stellen gerundet – anzugeben:

$$c = (10 \pm 1) \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{bzw.}$$

$$c = 10 \cdot \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \pm 11 \%$$

Die gefundene Nachweisgrenze von $5,1 \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ besagt, daß unter den Meßbedingungen, die durch die eingangs angegebenen Parameter wie Nulleffekt, Meßzeiten, Nachweiswahrscheinlichkeiten usw. charakterisiert sind, eine Aktivitätskonzentration von mindestens dieser Größe nachgewiesen werden kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der bei einer Einzelmessung gefundene Meßwert oberhalb der Erkennungsgrenze von $3,2 \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ liegt, beträgt dann mindestens 95 %.

6.2 Strontium-90-Bestimmung durch Messung eines Strontiumcarbonat-Präparates mit einem Low-Level-Beta-Meßplatz

Für die Berechnung werden folgende Daten verwendet:

R_b	Bruttozählrate	$(0,0180 \text{ s}^{-1})$
R_0	Nulleffektzählrate	$(0,01305 \text{ s}^{-1})$
t_0	Meßzeit des Nulleffektes	(12000 s)
t_m	Meßzeit der Probe	(60000 s)
ε	Nachweiswahrscheinlichkeit	$(0,186 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
η	chemische Ausbeute	$(0,90)$
$k_{1-\alpha}$	Quantil der Normalverteilung	$(3,0)$
$k_{1-\beta}$	Quantil der Normalverteilung	$(1,645)$

Das Ergebnis für die Aktivität erhält man wie folgt:

$$A = (R_b - R_0) / (\varepsilon \cdot \eta) = R_n / \varepsilon \cdot \eta$$

$$A = (0,018 - 0,01305) / (0,186 \cdot 0,90) \text{Bq} = 0,0296 \text{Bq} = 29,6 \text{mBq}$$

Für die Standardabweichung der Aktivität erhält man mit Gl. 4.13:

$$s(A) = s(R_n) / (\varepsilon \cdot \eta) = \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}} / (\varepsilon \cdot \eta)$$

$$s(A) = \sqrt{\frac{0,0180}{60\,000} + \frac{0,01305}{12\,000}} / (0,186 \cdot 0,90) \text{ Bq} = 0,00118/0,167 \text{ Bq}$$

$$s(A) = 0,00707 \text{ Bq} = 7,07 \text{ mBq}$$

Für den verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor ergibt sich:

$$\varphi = 1/(\epsilon \cdot \eta) = 1/(0,186 \cdot 0,90) \text{ Bq} \cdot \text{s} = 5,974 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

Die *Erkennungsgrenze* erhält man durch Einsetzen der Parameter in Gl. 2.1:

$$G^* = 5,974 \cdot \frac{9}{2 \cdot 12\,000} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 0,01305 \cdot 12\,000}{9} \cdot \left(1 + \frac{12\,000}{60\,000}\right)} \right] \text{ Bq}$$

$$G^* = 0,00224 \left[1 + \sqrt{1 + \frac{626,4}{9} \cdot (1 + 0,2)} \right] \text{ Bq}$$

$$G^* = 0,00224 \cdot (1 + \sqrt{84,52}) \text{ Bq} = 0,0228 \text{ Bq} = 22,8 \text{ mBq}$$

Für die *Nachweisgrenze* nach Gl. 2.4 ergibt sich:

$$G = 5,974 \left[(3,0 + 1,645) \sqrt{0,01305 \cdot \left(\frac{1}{12\,000} + \frac{1}{60\,000}\right)} + \frac{(3 + 1,645)^2}{4} \left(\frac{1}{12\,000} + \frac{1}{60\,000}\right) \right] \text{ Bq}$$

$$G = 5,974 [4,645 \cdot \sqrt{1,305 \cdot 10^{-6}} + 5,394 \cdot 10^{-4}] \text{ Bq}$$

$$G = 0,0349 \text{ Bq} = 34,9 \text{ mBq}$$

Bewertung des Ergebnisses

Da die gefundene Sr-90-Aktivität von 29,6 mBq größer als die Erkennungsgrenze von 22,8 mBq ist, kann angenommen werden, daß eine Sr-90-Aktivität in der Probe vorliegt. Als Ergebnis ist – auf zwei signifikante Stellen gerundet – anzugeben:

$$A = (30 \pm 7) \text{ mBq} \quad \text{bzw.}$$

$$A = 30 \text{ mBq} \pm 24\%$$

Die gefundene Nachweisgrenze von 35 mBq besagt, daß unter den Meßbedingungen, die durch die eingangs angegebenen Parameter wie Nulleffekt, Meßzeiten, Nachweiswahrscheinlichkeit usw. charakterisiert sind, eine Aktivität von mindestens dieser Größe nachgewiesen werden kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der bei einer Einzelmessung gefundene Meßwert oberhalb der Erkennungsgrenze von 23 mBq liegt, beträgt dann mindestens 95%.

6.3 Strontium-89/Strontium-90-Bestimmung im Abwasser

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Verfahren H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01.

Schema des Analysengangs:

Das SrCO_3 -Präparat (enthält Sr-89, Sr-90 und als Tracer Sr-85) wird möglichst bald nach Fertigstellung gemessen, so daß der Aufbau von Y-90 aus Sr-90 vernachlässigt werden kann. Die Sr-90-Zählrate im SrCO_3 -Präparat wird einige Tage später nach der Yttrium-Fällung über eine Y-90-Messung bestimmt. Mit Hilfe des Tracers Sr-85 wird mit einer Gamma-Messung die chemische Ausbeute für Strontium bestimmt.

Nachfolgend werden die für die Berechnung benötigten Meßgrößen zusammen mit den Zahlenwerten in Klammern aufgeführt:

t_1	Zeitpunkt der Probeentnahme	(15. 3. 81, 12:00 Uhr)
t_2	Zeitpunkt der Messung des SrCO_3 -Präparats	(21. 4. 81, 12:00 Uhr)
t_3	Zeitpunkt der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung	(21. 4. 81, 10:05 Uhr)
t_4	Zeitpunkt der $\text{Y}(\text{OH})_3$ -Fällung	(26. 4. 81, 10:42 Uhr)
t_5	Beginn der Messung des Y-90-Präparats	(26. 4. 81, 13:40 Uhr)
t_c	Dauer der SrCO_3 -Messung	(3600 s)
t_Y	Dauer der Y-90-Messung	(66 840 s)
t_T	Dauer der Sr-85-Gamma-Messung	(2400 s)
t_0	Dauer der einzelnen Nulleffektmessungen	(60 000 s)
λ_{Y90}	Zerfallskonstante des Y-90	$(3,01 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1})$
λ_{Sr89}	Zerfallskonstante des Sr-89	$(1,589 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1})$
R_c	Nettozählrate der SrCO_3 -Messung	$(1,707 \text{ s}^{-1})$
R_{Y90}	Nettozählrate der Y-90-Messung	$(0,12 \text{ s}^{-1})$
R_{Sr85}	Nettozählrate der Sr-85-Gammamessung	$(1,52 \text{ s}^{-1})$
R_1	Nulleffektzählrate für SrCO_3 -Messung	$(0,0162 \text{ s}^{-1})$
R_2	Nulleffektzählrate für Y-90-Messung	$(0,0160 \text{ s}^{-1})$
R_3	Nulleffektzählrate für Sr-85-Gammamessung	$(3,0 \text{ s}^{-1})$
ϵ_{Sr90}	Nachweiswahrscheinlichkeit für Sr-90 in SrCO_3	$(0,158 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
ϵ_{Sr89}	Nachweiswahrscheinlichkeit für Sr-89 in SrCO_3	$(0,296 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
ϵ_{Y90}	Nachweiswahrscheinlichkeit für Y-90	$(0,334 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
ω_2	Zählratenverhältnis der Gamma- und Beta-Messung von Sr-85 (Beta/Gamma)	(0,0196)
η_{Sr}	chemische Sr-Ausbeute	(0,833)
η_Y	chemische Y-Ausbeute	(0,962)
V	Volumen der Probe	(0,5 l)
$k_{1-\alpha}$	Quantil der Normalverteilung	(3,0)
$k_{1-\beta}$	Quantil der Normalverteilung	(1,645)

Aus den angegebenen Zahlenwerten lassen sich folgende Zeitdifferenzen ermitteln:

$$t_5 - t_4 + (t_Y/2) = 44\,100 \text{ s}, \quad t_4 - t_3 = 434\,160 \text{ s}, \quad t_2 - t_1 = 3\,196\,800 \text{ s}$$

a) Aktivitätskonzentration von Sr-90 und Sr-89

In der Bestimmungsgleichung für die Sr-89-Nettozählrate nach Gl. 4.16

$$R_{Sr89} = R_c - \omega_1 \cdot R_{Y90} - \omega_2 \cdot R_{Sr85}$$

ist zunächst der Koeffizient ω_1 , der den Zählratenbeitrag von Sr-90 im Carbonat-Präparat beschreibt, zu ermitteln. Nach Verfahren H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01 lautet er:

$$\omega_1 = \frac{\epsilon_{\text{Sr90}}}{\eta_{\text{Y}} \cdot \epsilon_{\text{Y90}} \cdot e^{-\lambda_{\text{Y90}} \cdot (t_5 - t_4 + t_{\text{Y}}/2)} \cdot [1 - e^{-\lambda_{\text{Y90}} \cdot (t_4 - t_3)}]}$$

Der Aufbau von Y-90 aus Sr-90 wird hierin vernachlässigt. Bei seiner Berücksichtigung müßte der Zähler von ω_1 wie folgt geändert werden:

$$\epsilon_{\text{Sr90}} \rightarrow \epsilon_{\text{Sr90}} + \epsilon_{\text{Y90}} \cdot F$$

worin F den Aufbaufaktor für das nachwachsende Y-90 darstellt. Bei Verwendung der o. a. Zahlenwerte erhält man:

$$\omega_1 = 0,770$$

Für R_{Sr89} ergibt sich damit:

$$R_{\text{Sr89}} = (1,707 - 0,770 \cdot 0,120 - 0,0196 \cdot 1,52) \text{ s}^{-1}$$

$$R_{\text{Sr89}} = 1,585 \text{ s}^{-1}$$

Die auf den Zeitpunkt der Probeentnahme t_1 extrapolierten Aktivitätskonzentrationen von Sr-90 und Sr-89 ergeben sich aus:

$$c_{\text{Sr90}} = \frac{\omega_1 \cdot R_{\text{Y90}}}{\eta_{\text{Sr}} \cdot \epsilon_{\text{Sr90}} \cdot V} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{Sr89}} = \frac{R_{\text{Sr89}}}{\eta_{\text{Sr}} \cdot \epsilon_{\text{Sr89}} \cdot V \cdot e^{-\lambda_{\text{Sr89}} \cdot (t_2 - t_1)}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den gegebenen Zahlenwerten ergibt sich somit:

$$c_{\text{Sr90}} = 1,40 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{Sr89}} = 21,4 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

b) Standardabweichungen (Fehler)

Bei der Berechnung von Standardabweichungen werden nur statistische Zählfehler berücksichtigt.

Zunächst benötigt man die Standardabweichungen der gemessenen Nettozählraten R_c , R_{Y90} und R_{Sr85} , die entsprechend Gl. 4.13 ermittelt werden:

$$s(R_c) = \sqrt{(R_c/t_c) + R_1 \cdot \left(\frac{1}{t_c} + \frac{1}{t_0}\right)} \text{ s}^{-1}$$

$$s(R_{\text{Y90}}) = \sqrt{(R_{\text{Y90}}/t_{\text{Y}}) + R_2 \cdot \left(\frac{1}{t_{\text{Y}}} + \frac{1}{t_0}\right)} \text{ s}^{-1}$$

$$s(R_{\text{Sr85}}) = \sqrt{(R_{\text{Sr85}}/t_{\text{T}}) + R_3 \cdot \left(\frac{1}{t_{\text{T}}} + \frac{1}{t_0}\right)} \text{ s}^{-1}$$

wobei diese Standardabweichungen auf den jeweiligen Meßzeitpunkt bezogen sind.
Mit den angegebenen Zahlenwerten erhält man:

$$\begin{aligned} s(R_c) &= 0,0219 \text{ s}^{-1} \\ s(R_{Y90}) &= 0,00152 \text{ s}^{-1} \\ s(R_{Sr85}) &= 0,0440 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Für die Standardabweichungen der berechneten Zählrate R_{Sr89} erhält man nach gl. 4.17:

$$\begin{aligned} s^2(R_{Sr89}) &= s^2(R_c) + [\omega_1 \cdot s(R_{Y90})]^2 + [\omega_2 \cdot s(R_{Sr85})]^2 \text{ s}^{-2} \\ s^2(R_{Sr89}) &= 0,0219^2 + (0,770 \cdot 0,00152)^2 + (0,0196 \cdot 0,0440)^2 \text{ s}^{-2} \\ s(R_{Sr89}) &= 0,0219 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Man erkennt, daß *in diesem Falle* R_{Y90} und R_{Sr85} in ihrem Beitrag zur Standardabweichung $s(R_{Sr89})$ vernachlässigbar sind, was aber nicht verallgemeinert werden darf.

Analog zu den weiter oben in diesem Beispiel aufgeführten Bestimmungsgleichungen für die Aktivitätskonzentrationen c_{Sr90} und c_{Sr89} lassen sich deren Standardabweichungen errechnen:

$$\begin{aligned} s(c_{Sr90}) &= \frac{\omega_1 \cdot s(R_{Y90})}{\eta_{Sr} \cdot \epsilon_{Sr90} \cdot V} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \\ s(c_{Sr89}) &= \frac{s(R_{Sr89})}{\eta_{Sr} \cdot \epsilon_{Sr89} \cdot V \cdot e^{-\lambda_{Sr89} \cdot (t_2 - t_1)}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Hat man c_{Sr90} und c_{Sr89} schon vorher berechnet, läßt sich diese Rechnung auch vereinfacht wie folgt durchführen:

$$\begin{aligned} s(c_{Sr90}) &= s(R_{Y90}) \cdot c_{Sr90} / R_{Y90} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \\ s(c_{Sr89}) &= s(R_{Sr89}) \cdot c_{Sr89} / R_{Sr89} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

Man erhält:

$$\begin{aligned} s(c_{Sr90}) &= 0,0178 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \\ s(c_{Sr89}) &= 0,296 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

c) Erkennungs- und Nachweisgrenzen

Zunächst werden die Erkennungs- und Nachweisgrenzen der Zählraten R_{Y90} und R_{Sr89} und daraus die entsprechenden Erkennungs- und Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen ermittelt.

Sr-90:

Für die Zählrate R_{Y90} ergibt sich die *Erkennungsgrenze* nach Gleichung 2.1 ohne Berücksichtigung des Kalibrierfaktors:

$$R_{Y90}^* = \frac{k_{1-\alpha}^2}{2 \cdot t_0} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot R_2 \cdot t_0}{k_{1-\alpha}^2} \cdot \left(1 + \frac{t_0}{t_Y} \right)} \right] \text{ s}^{-1}$$

Mit $k_{1-\alpha} = 3$ ergibt sich:

$$R_{Y90}^* = 0,00221 \text{ s}^{-1}$$

Für die Zählrate R_{Y90} ergibt sich die *Nachweisgrenze* nach Gleichung 2.4 ohne Berücksichtigung des Kalibrierfaktors:

$$\hat{R}_{Y90}^* = (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{R_2 \left(\frac{1}{t_Y} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2}{4} \cdot \left(\frac{1}{t_Y} + \frac{1}{t_0} \right)}$$

Mit $k_{1-\beta} = 1,645$ erhält man:

$$\hat{R}_{Y90}^* = 0,00348 \text{ s}^{-1}$$

Mit den so erhaltenen Erkennungs- und Nachweisgrenzen für die Zählrate R_{Y90} ergeben sich unter Verwendung der bereits berechneten Aktivitätskonzentration c_{Sr90} deren Erkennungs- und Nachweisgrenze:

$$g_{Sr90}^* = R_{Y90}^* \cdot c_{Sr90} / R_{Y90} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g_{Sr90} = \hat{R}_{Y90}^* \cdot c_{Sr90} / R_{Y90} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Man erhält

$$g_{Sr90}^* = 0,0258 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g_{Sr90} = 0,0406 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Sr-89:

Für die Zählrate R_{Sr89} ergibt sich die *Erkennungsgrenze* nach Gleichung 4.21 ohne Berücksichtigung des Kalibrierfaktors, wobei μ_1 und μ_2 der Gleichung 4.19 zu entnehmen sind:

$$R_{Sr89}^* = \frac{\mu_1 \cdot k_{1-\alpha}^2}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot \mu_2}{(\mu_1 \cdot k_{1-\alpha})^2}} \right] \text{ s}^{-1}$$

mit

$$\mu_1 = 1/t_c \quad \text{und}$$

$$\mu_2 = R_1 \cdot \left(\frac{1}{t_c} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{\omega_1 \cdot R_{Y90} + \omega_2 \cdot R_{Sr85}}{t_c} + [\omega_1 \cdot s(R_{Y90})]^2 + [\omega_2 \cdot s(R_{Sr85})]^2$$

Mit den angegebenen Zahlenwerten sowie den für ω_1 , ω_2 , $s(R_{Y90})$ und $s(R_{Sr85})$ weiter oben abgeleiteten Werten erhält man:

$$\mu_1 = 2,778 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\mu_2 = 0,0162 \cdot \left(\frac{1}{3600} + \frac{1}{60000} \right) + \frac{0,770 \cdot 0,12 + 0,0196 \cdot 1,52}{3600} + (0,77 \cdot 0,00152)^2 + (0,0196 \cdot 0,0440)^2 \text{ s}^{-2}$$

$$\mu_2 = 4,082 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-2}$$

Damit ergibt sich also:

$$R_{Sr89}^* = 2,778 \cdot 10^{-4} \cdot (9/2) \cdot [1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 4,082 \cdot 10^{-5} / (2,778 \cdot 10^{-4} \cdot 3)^2}] s^{-1}$$

$$R_{Sr89}^* = 0,0205 s^{-1}$$

Durch Multiplikation der Erkennungsgrenze mit dem Faktor $(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})/k_{1-\alpha}$ (nach Gleichung 4.22) erhält man die *Nachweisgrenze* der Zählrate R_{Sr89} :

$$\hat{R}_{Sr89}^* = (3 + 1,645)/3 \cdot 0,0205 s^{-1}$$

$$\hat{R}_{Sr89}^* = 0,0317 s^{-1}$$

Mit den so erhaltenen Erkennungs- und Nachweisgrenzen für die Zählrate R_{Sr89} ergeben sich unter Verwendung der bereits berechneten Aktivitätskonzentration c_{Sr89} deren Erkennungs- und Nachweisgrenze:

$$g_{Sr89}^* = R_{Sr89}^* \cdot c_{Sr89} / R_{Sr89} \text{ Bq} \cdot l^{-1}$$

$$g_{Sr89} = g_{Sr89}^* \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) / k_{1-\alpha} \text{ Bq} \cdot l^{-1}$$

Man erhält:

$$g_{Sr89}^* = 0,277 \text{ Bq} \cdot l^{-1}$$

$$g_{Sr89} = 0,429 \text{ Bq} \cdot l^{-1}$$

Anmerkung zum Rechengang

Für die Berechnung der Standardabweichung und der Erkennungs- und Nachweisgrenze für Sr-89 ist es äußerst vorteilhaft, den Ausdruck für die Zählrate R_{Sr89} in der Form

$$R_{Sr89} = R_c - \omega_1 \cdot R_{Y90} - \omega_2 \cdot R_{Sr85} s^{-1}$$

anzugeben, da dies die wohl günstigste (d. h. für die weitere Rechnung zeitsparendste) Form ist; die dann bekannten Koeffizienten ω_1 und ω_2 können sowohl bei der Berechnung der Standardabweichung als auch bei Erkennungs- und Nachweisgrenze verwendet werden. Auf diese Weise erleichtert man sich die Berechnung insbesondere der Erkennungs- und Nachweisgrenze.

d) Bewertung des Ergebnisses

Da die gefundene Sr-90-Aktivitätskonzentration von $1,40 \text{ Bq} \cdot l^{-1}$ größer als die dazugehörige Erkennungsgrenze von $0,0258 \text{ Bq} \cdot l^{-1}$ ist, kann angenommen werden, daß eine Sr-90-Aktivität in der Probe vorliegt. Als Ergebnis ist anzugeben:

$$c_{Sr90} = (1,40 \pm 0,02) \text{ Bq} \cdot l^{-1} \quad \text{bzw.}$$

$$c_{Sr90} = 1,40 \text{ Bq} \cdot l^{-1} \pm 1,3 \%$$

Da die gefundene Sr-89-Aktivitätskonzentration von $21,4 \text{ Bq} \cdot l^{-1}$ größer als die dazugehörige Erkennungsgrenze von $0,277 \text{ Bq} \cdot l^{-1}$ ist, kann angenommen werden, daß eine Sr-89-Aktivität in der Probe vorliegt. Als Ergebnis ist anzugeben:

$$c_{Sr89} = (21,4 \pm 0,3) \text{ Bq} \cdot l^{-1} \quad \text{bzw.}$$

$$c_{Sr89} = 21,4 \text{ Bq} \cdot l^{-1} \pm 1,4 \%$$

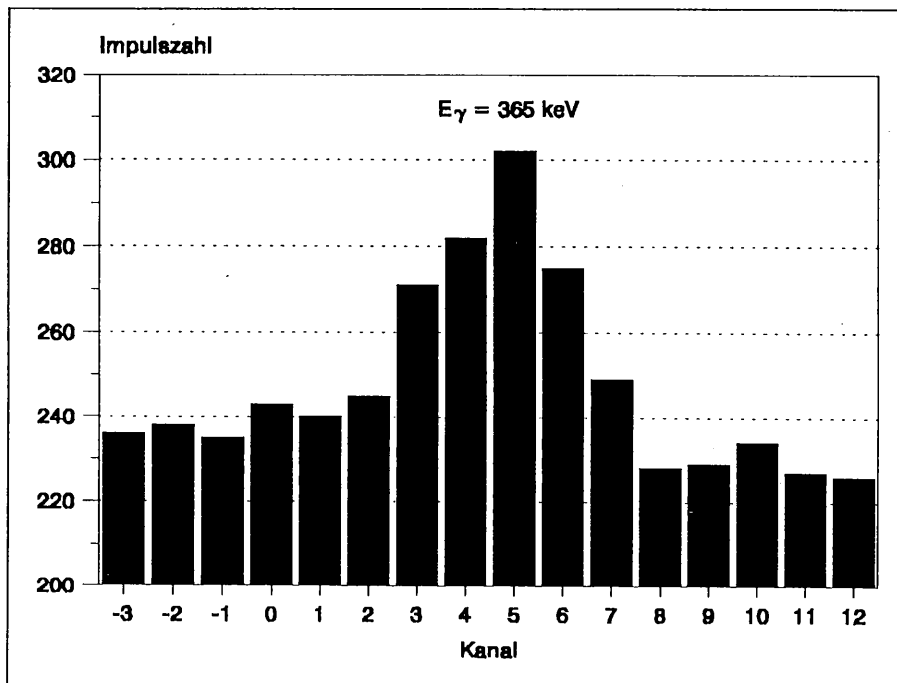
Die gefundene Sr-90-Nachweisgrenze von $0,041 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ besagt, daß unter den Meßbedingungen, die durch die eingangs angegebenen Parameter wie Nulleffekt, Meßzeiten, Nachweiswahrscheinlichkeiten usw. charakterisiert sind, eine Aktivitätskonzentration von mindestens dieser Größe nachgewiesen werden kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der bei einer Einzelmessung gefundene Meßwert oberhalb der Erkennungsgrenze von $0,28 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ liegt, beträgt dann mindestens 95 %. Entsprechendes gilt für die Bedeutung der Sr-89-Nachweisgrenze.

6.4 Gammaspektrometrische Bestimmung von Iod-131 in Grünkohl

Die für die Berechnung benötigten Meßgrößen werden nachfolgend aufgelistet:

t_m	Meßzeit der Probe	$(9 \cdot 10^4 \text{ s})$
t_A	Zeitdifferenz zw. Probeentnahme u. Beginn der Messung	$(8,64 \cdot 10^4 \text{ s})$
t_r	Halbwertszeit von I-131	(693014 s)
ϵ_r	Nachweiswahrscheinlichkeit bei 364, 48 keV	$(0,027 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
p	Emissionswahrscheinlichkeit dieser Gammalinie	$(0,816)$
$k_{1-\alpha}$	Quantil der Normalverteilung	$(3,0)$
$k_{1-\beta}$	Quantil der Normalverteilung	$(1,645)$

Das bei der Gammamessung der Grünkohlprobe im Bereich der 365-keV-Linie von I-131 aufgenommene Gamma-Spektrum ist in der folgenden Abbildung dargestellt:



Kanalzahl:	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Impulse																
je Kanal:	236	238	235	243/240	245	271	282	302	275	249	228/229	234	227	226		
Linien-																
fußpunkte:					1											b

Die Fußpunkte der Linie liegen in der Grenze von Kanal 1 (linker Fußpunkt) bis Kanal 8 (b = rechter Fußpunkt). An diesen Stellen durchlaufen die Kanalinhalt ein Minimum;

die Änderung der Impulszahlen ist gegenüber der Standardabweichung in benachbarten Kanälen des Untergrundes vernachlässigbar klein.

Die Bruttozählrate R_b der I-131-Linie wird durch Summation der Kanalhalte N_i von Kanal 1 – 8, dividiert durch die Meßzeit t_m der Probe erhalten (Gl. 4.23):

$$R_b = \frac{1}{t_m} \sum_{i=1}^b N_i$$

$$R_b = \frac{1}{9,0 \cdot 10^4} \cdot 2092 \text{ s}^{-1} = 0,0232 \text{ s}^{-1}$$

Mittelt man links und rechts vom Randkanal der Linie über jeweils $L = 4$ Kanäle die Impulszahlen N_i im Untergrund von Kanal (1 – L) bis 0 auf der linken Seite und von Kanal $b + 1$ bis $(b + L)$ auf der rechten Seite der Linie, so erhält man die Untergrundzählrate als Trapezzählrate R_T nach Gleichung 4.24:

$$R_T = \frac{b}{2L \cdot t_m} \left[\sum_{i=1-L}^0 N_i + \sum_{i=b+1}^{b+L} N_i \right]$$

$$R_T = \frac{8}{2 \cdot 4 \cdot 9,0 \cdot 10^4} \cdot (952 + 916) \text{ s}^{-1}$$

$$R_T = 0,0208 \text{ s}^{-1}$$

Damit ergibt sich nach Gleichung 4.25 die Nettozählrate R_n für die I-131-Linie wie folgt:

$$R_n = R_b - R_T \text{ s}^{-1}$$

$$R_n = (0,0232 - 0,0208) \text{ s}^{-1} = 0,0024 \text{ s}^{-1}$$

Nach Gleichung 4.28 ergibt sich die Standardabweichung $s(R_n)$ der Nettozählrate:

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{R_n}{t_m} + \frac{R_T}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L}\right)}$$

$$s(R_n) = 0,699 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Die Aktivität A_p der Probe zum Zeitpunkt der Probeentnahme errechnet sich nach der Gleichung:

$$A_p = \frac{R_n}{\epsilon_r \cdot p_\gamma} \cdot f(\lambda_r, t_m) \cdot (e^{+\lambda_r \cdot t_A}) \text{ Bq}$$

worin mit $f(\lambda_r, t_m) = (\lambda_r \cdot t_m) / (1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m})$
und $\lambda_r = (\ln 2) / t_r$ (vgl. Gl. 2.25)

das Abklingen während der Dauer der Messung berücksichtigt wird.

Es ist

$$f(\lambda_r, t_m) = \frac{1 \cdot 10^{-6} \cdot 9,0 \cdot 10^4}{1 - e^{-1 \cdot 10^{-6} \cdot 9,0 \cdot 10^4}} = 1,0457$$

Damit ergibt sich die Aktivität der Probe A_p nach obiger Gleichung:

$$A_p = \frac{0,0024}{0,027 \cdot 0,816} \cdot 1,0457 \cdot (1,090) \text{ Bq}$$

$$A_p = 0,124 \text{ Bq}$$

Entsprechend ergibt sich die Standardabweichung der Probenaktivität bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme:

$$s(A_p) = \frac{s(R_n)}{\epsilon_r \cdot p_\gamma} \cdot f(\lambda_r, t_m) \cdot (e^{+\lambda_r \cdot t_m}) \text{ Bq}$$

Nach Einsetzen der Werte erhält man:

$$s(A_p) = 0,0362 \text{ Bq}$$

Solange die Meßzeit t_m sehr klein gegenüber der Halbwertszeit t_r eines Radionuklids ist ($t_m < 0,01 \cdot t_r$), kann die Anzahl der Zerfälle pro Zeiteinheit als konstant angesehen werden, so daß die oben verwendete Zerfallskorrektur $f(\lambda_r, t_m)$ entfallen kann. Ist das nicht der Fall, muß der Aktivitätsabfall während der Messung durch $f(\lambda_r, t_m)$ berücksichtigt werden.

Erkennungs- und Nachweisgrenzen

Die *Erkennungsgrenze* der Nettozählrate R_n erhält man nach Gleichung 4.31 a unter Weglassung des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors:

$$R_n^* = \frac{k_{1-\alpha}^2}{2 \cdot t_m} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot R_T \cdot t_m}{k_{1-\alpha}^2} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L} \right)} \right]$$

Man erhält

$$R_n^* = \frac{9}{2 \cdot 9 \cdot 10^4} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 0,0208 \cdot 9 \cdot 10^4}{9} \cdot \left(1 + \frac{8}{2 \cdot 4} \right)} \right] \text{ s}^{-1}$$

$$R_n^* = 0,00209 \text{ s}^{-1}$$

Da die Aktivität A_p der Probe zum Zeitpunkt der Probeentnahme bereits berechnet wurde, kann deren *Erkennungsgrenze* einfach wie folgt berechnet werden:

$$G^* = R_n^* \cdot A_p / R_n$$

$$G^* = 0,108 \text{ Bq}$$

Nach Gleichung 4.12 erhält man hieraus in einfacher Weise die *Nachweisgrenze* der Aktivität A_p :

$$G = G^* \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) / k_{1-\alpha}$$

$$G = 0,108 \cdot (3 + 1,645) / 3 \text{ Bq}$$

$$G = 0,167 \text{ Bq}$$

Bewertung des Ergebnisses

Da die gefundene I-131-Aktivität zum Zeitpunkt der Probeentnahme von 0,124 Bq größer als die Erkennungsgrenze von 0,108 Bq ist, kann angenommen werden, daß eine I-131-Aktivität in der Probe vorliegt. Als Ergebnis ist – auf zwei Stellen gerundet – anzugeben:

$$A_p = (0,12 \pm 0,04 \text{ Bq} \quad \text{bzw.}$$

$$A_p = 0,12 \text{ Bq} \pm 29 \%$$

Die gefundene I-131-Nachweisgrenze von 0,17 Bq besagt, daß unter den Meßbedingungen, die durch die eingangs angegebenen Parameter wie Nulleffekt, Meßzeiten, Nachweiswahrscheinlichkeit usw. charakterisiert sind, eine Aktivität von mindestens dieser Größe nachgewiesen werden kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der bei einer Einzelmessung gefundene Meßwert oberhalb der Erkennungsgrenze von 0,11 Bq liegt, beträgt dann mindestens 95 %.

6.5 Gammaskopmetrische Bestimmung von Kalium-40 in einer Milchprobe (Direktmessung ohne radiochemische Anreicherung)

Die für die Berechnung benötigten Meßgrößen werden nachfolgend aufgelistet:

ϵ_γ	Nachweiswahrscheinlichkeit bei 1460,8 keV	(0,0088 Bq ⁻¹ · s ⁻¹)
p_γ	Emissionswahrscheinlichkeit dieser Gammalinie	(0,1067)
V	Volumen der Milchprobe	(1 l)
$k_{1-\alpha}$	Quantil der Normalverteilung	(3,0)
$k_{1-\beta}$	Quantil der Normalverteilung	(1,645)

Der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor ϕ lautet damit:

$$\phi = 1/(\epsilon_\gamma \cdot p_\gamma \cdot V) = 1/(0,00880 \cdot 0,1067 \cdot 1,0) \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\phi = 1065 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$$

Wegen der sehr langen Halbwertszeit ist eine Korrektur des Abklingens zwischen Probeentnahme und Messung nicht erforderlich.

Es müssen separat die K-40-Linie im Milch-Spektrum und im Nulleffekt-Spektrum ausgewertet werden. Dies geschieht in Analogie zum Beispiel 6.4 und soll hier nicht näher ausgeführt werden.

Die danach erhaltenen Kenndaten der K-40-Linie des Milch-Spektrums seien wie folgt gegeben:

t_m	Meßzeit der Milchprobe	(164056 s)
R_n	Nettozählrate	(0,0479 s ⁻¹)
R_T	Zählrate des Untergrundtrapezes	(0,001207 s ⁻¹)
$s(R_n)$	Standardabweichung von R_n	(0,000554 s ⁻¹)

Für die Kenndaten der K-40-Linie des Nulleffekt-Spektrums wurden entsprechend folgende Daten erhalten:

t_0	Meßzeit des Nulleffektes	(164056 s)
R_{n0}	Nettozählrate	(0,00204 s ⁻¹)

R_{T0}	Zählrate des Untergrundtrapezes	$(0,000927 \text{ s}^{-1})$
$s(R_{n0})$	Standardabweichung von R_{n0}	$(0,000154 \text{ s}^{-1})$

Hierbei wurde, orientiert an den Kanalhalten der K-40-Linie des Milch-Spektrums, eine Linienfußbreite b von 14 Kanälen sowie die Anzahl der Kanäle L , über die jeweils links und rechts der Untergrund gemittelt wurde, gleich 7 Kanäle gewählt, so daß $b/(2L) = 1$ gilt.

Für die allein dem Probenbeitrag entsprechende K-40-Nettozählrate R_D erhält man nach Gl. 4.34:

$$R_D = R_n - R_{n0} = (0,0479 - 0,00204) \text{ s}^{-1} = 0,0459 \text{ s}^{-1}$$

Die dazugehörige Standardabweichung erhält man entsprechend Gl. 4.35c:

$$s(R_D) = \sqrt{0,000554^2 + 0,000154^2} \text{ s}^{-1} = 0,000575 \text{ s}^{-1}$$

Daraus ergibt sich die *K-40-Konzentration in der Milchprobe*:

$$c_{K40} = \varphi \cdot R_D = 1065 \cdot 0,0459 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 48,9 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

und deren *Standardabweichung*:

$$s(c_{K40}) = \varphi \cdot s(R_D) = 1065 \cdot 0,000575 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,612 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die *Erkennungsgrenze* ist nach Gl. 4.38a zu berechnen:

$$g_{K40}^* = \frac{\varphi \cdot k_{1-\alpha}^2}{2 \cdot t_m} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot t_m}{k_{1-\alpha}^2} \left[R_T \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{n0} + t_m \cdot s^2(R_{n0}) \right]} \right]$$

Man erhält:

$$g_{K40}^* = \frac{1065 \cdot 9}{2 \cdot 164056} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 164056}{9} [0,001207 \cdot (1 + 1) + 0,00204 + 164056 \cdot 0,000154^2]} \right] \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g_{K40}^* = 0,02921 [1 + \sqrt{1 + 72914 \cdot 0,0083448}] \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g_{K40}^* = 0,02921 \cdot (1 + 24,69) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g_{K40}^* = 0,750 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Durch Multiplikation der Erkennungsgrenze mit dem Faktor $(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})/k_{1-\alpha}$ erhält man die *Nachweisgrenze*:

$$g_{K40} = (3 + 1,645)/3 \cdot 0,750 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g_{K40} = 1,16 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Bewertung des Ergebnisses

Da die gefundene K-40-Aktivitätskonzentration von $48,9 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ größer als die Erkennungsgrenze von $0,75 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ist, kann angenommen werden, daß eine K-40-Aktivität in der Probe vorliegt. Als Ergebnis ist anzugeben:

$$c_{\text{K40}} = (48,9 \pm 0,6) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad \text{bzw.}$$

$$c_{\text{K40}} = 48,9 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \pm 1,3 \%$$

Die gefundene K-40-Nachweisgrenze von $1,2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ besagt, daß unter den Meßbedingungen, die durch die eingangs angegebenen Parameter wie Nulleffekt, Meßzeiten, Nachweiswahrscheinlichkeiten usw. charakterisiert sind, eine Aktivitätskonzentration von mindestens dieser Größe nachgewiesen werden kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der bei einer Einzelmessung gefundene Meßwert oberhalb der Erkennungsgrenze von $0,75 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ liegt, beträgt dann mindestens 95%.

6.6 Gammaskopmetrische Bestimmung von Mangan-54 in einer Sedimentprobe aus der Tiefsee des Atlantiks bei Vorhandensein von Actinium-228

Die Messung von Mn-54 über dessen einzige Gammalinie von 834,8 keV kann erheblich gestört werden durch den Einfluß von ebenfalls in der Probe vorhandenem Ac-228 aus der natürlichen Zerfallsreihe des Th-232, welches bei der Energie von 835,5 keV ebenfalls eine Gammalinie aufweist. Diese beiden Linien überlagern sich sehr stark und bilden so eine breitere Gesamt-Linie bei 835 keV. Um zum Mn-54-Anteil an der Nettofläche der Gesamt-Linie zu gelangen, ist es erforderlich, den Ac-228-Anteil von der Nettofläche der Gesamt-Linie abzuziehen. Den Ac-228-Anteil ermittelt man, indem man aus den ungestörten Linien des Ac-228 die Ac-228-Aktivität der Meßprobe ermittelt und letztere dann mit der Emissionswahrscheinlichkeit der 835,5-keV-Linie des Ac-228 und der bei 835,5 keV geltenden Detektor-Nachweiswahrscheinlichkeit multipliziert.

In diesem Beispiel soll nicht mehr vorgeführt werden, wie man die Nettofläche der Gesamt-Linie erhält. Dazu kann wie im Abschnitt 6.4 verfahren werden. Es soll hier davon ausgegangen werden, daß die Auswertung der Nettofläche mit Berechnung der Standardabweichung als auch die Berechnung der Ac-228-Aktivität der Probe mit einem kommerziellen Auswerteprogramm erfolgte. Es wird dabei gezeigt, wie man dann die in Abschnitt 4.7 aufgeführten Formeln nutzen kann, obwohl die Parameter wie Linienfußbreite b , Anzahl L der Untergrundmittelungs-Kanäle, Trapezählrate R_T des Untergrundes unter der Linie usw. von einem Rechenprogramm in der Regel nicht mitausgedruckt werden. Die Ergebnisse werden der Einfachheit halber nur auf die Meßprobe bezogen.

Die für die Berechnung der Mn-54-Aktivität benötigten Meßgrößen werden nachfolgend aufgelistet:

t_m	Meßzeit der Probe	$(3,0 \cdot 10^5 \text{ s})$
R_S	Nettozählrate der Gesamt-Linie	$(8,57 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1})$
$s(R_S)$	Standardabweichung von R_S	$(1,20 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1})$
A_{Ac}	Ac-228-Aktivität in der Probe	$(3,185 \text{ Bq})$
$s(A_{Ac})$	Standardabweichung von A_{Ac} (nur zählstatistischer Anteil!)	$(0,0440 \text{ Bq})$
ε	Detektor-Nachweiswahrscheinlichkeit bei 835 keV (wird für beide Linien bei 835 keV gleichgesetzt)	$(0,01555 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$

p_{Mn}	Emissionswahrscheinlichkeit der Mn-54-Linie (834,8 keV-Linie)	(0,99975)
p_{Ac}	Emissionswahrscheinlichkeit der Ac-228-Linie (835,5 keV-Linie)	(0,0153)

Die Ac-228-Zählrate R_{Ac} bei 835,5 keV und die allein dem Mn-54 zuzuordnende Nettozählrate R_{Mn} ergeben sich wie folgt (vgl. Gl. 4.42b):

$$\begin{aligned} R_{Ac} &= A_{Ac} \cdot \epsilon \cdot p_{Ac} = 3,185 \cdot 0,01555 \cdot 0,0153 \text{ s}^{-1} = 7,58 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ R_{Mn} &= R_S - R_{Ac} \\ R_{Mn} &= (8,57 \cdot 10^{-4} - 7,58 \cdot 10^{-4}) \text{ s}^{-1} = 9,924 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Die später benötigte Standardabweichung $s(R_{Ac})$ erhält man zu

$$s(R_{Ac}) = s(A_{Ac}) \cdot R_{Ac}/A_{Ac} = 1,047 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Um jetzt nach Gl. 4.44 die Standardabweichung von R_{Mn} berechnen zu können,

$$s(R_{Mn}) = \sqrt{\frac{R_{Mn}}{t_m} + \frac{1}{t_m} \left[R_T \cdot \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{Ac} + t_m \cdot s^2(R_{Ac}) \right]}$$

benötigen wir für den darin vorkommenden Ausdruck $(R_T/t_m) \cdot [1 + b/(2L)]$ einen Wert, den wir durch Umformung der Gl. 4.43 erhalten:

$$\frac{R_T}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2L} \right) = s^2(R_S) - \frac{R_S}{t_m}$$

Setzt man diese Hilfsgröße in die vorige Gleichung ein, ergibt sich nach leichter Umformung:

$$s(R_{Mn}) = \sqrt{\frac{R_{Mn}}{t_m} + s^2(R_S) - \frac{R_S}{t_m} + \frac{R_{Ac}}{t_m} + s^2(R_{Ac})}$$

Man erhält nach Einsetzen der Meßgrößen:

$$s(R_{Mn}) = \sqrt{\frac{9,924 \cdot 10^{-5}}{3,0 \cdot 10^5} + (1,2 \cdot 10^{-4})^2 - \frac{1,2 \cdot 10^{-4}}{3,0 \cdot 10^5} + \frac{7,58 \cdot 10^{-4}}{3,0 \cdot 10^5} + (1,047 \cdot 10^{-5})^2 \text{ s}^{-1}}$$

$$s(R_{Mn}) = \sqrt{3,308 \cdot 10^{-10} + 1,44 \cdot 10^{-8} - 4,0 \cdot 10^{-10} + 2,53 \cdot 10^{-9} + 1,096 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}}$$

$$s(R_{Mn}) = \sqrt{1,777 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Diese Standardabweichung der Mn-54-Zählrate entspricht also nach dem Abzug des Ac-228-Anteils einem großen relativen Fehler von 134 %.

Die *Erkennungsgrenze* wird nach der Gl. 4.47a berechnet, wobei der Term mit R_T bereits weiter oben angegeben wurde:

$$R_{Mn}^* = \frac{k_{1-\alpha}^2}{2 \cdot t_m} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4t_m}{k_{1-\alpha}^2} \left[R_T \left(1 + \frac{b}{2L} \right) + R_{Ac} + t_m \cdot s^2(R_{Ac}) \right]} \right]$$

mit $R_T [1 + b/(2L)] = t_m \cdot s^2(R_S) - R_S = 3,463 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

$$R_{Mn}^* = \frac{9}{6,0 \cdot 10^5} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 3,0 \cdot 10^5}{9} [3,463 \cdot 10^{-3} + 7,58 \cdot 10^{-4} + 3,0 \cdot 10^5 \cdot 1,096 \cdot 10^{-10}]} \right] \text{ s}^{-1}$$

$$R_{Mn}^* = 1,5 \cdot 10^{-5} [1 + \sqrt{1 + 1,333 \cdot 10^5 \cdot (4,254 \cdot 10^{-3})}] \text{ s}^{-1}$$

Man erhält also als Ergebnis für die Erkennungsgrenze:

$$R_{Mn}^* = 3,724 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Die *Nachweisgrenze* der Mn-54-Zählrate erhält man aus der Erkennungsgrenze durch Multiplikation mit $(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})/k_{1-\alpha}$:

$$\hat{R}_{Mn}^* = 3,724 \cdot 10^{-4} \cdot (3 + 1,645)/3 \text{ s}^{-1} = 5,766 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Diskussion des Einflusses des Kalibrierfehlers

Die bisher abgeleiteten Werte für Standardabweichung, Erkennungs- und Nachweisgrenze wurden unter der Bedingung abgeleitet, daß der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor fehlerfrei ist. Im folgenden soll als Beispiel allein der Nachweiswahrscheinlichkeit (im folgenden mit NWW abgekürzt) ein Fehler zugeordnet und der daraus resultierende Einfluß auf Erkennungs- und Nachweisgrenze dargestellt werden. Gemäß Gl. 4.46 vergrößert sich dabei durch Fehlerfortpflanzung (vgl. Abschnitt 4.9.1) die Standardabweichung der abzuziehenden Ac-288-Zählrate bei 835 keV wie folgt:

$$s(R_{Ac}) = R_{Ac} \cdot \sqrt{\frac{s^2(A_{Ac})}{A_{Ac}^2} + \frac{s^2(\epsilon_{Ac})}{\epsilon_{Ac}^2}}$$

Mit größer werdendem Fehler der NWW wird dabei auch der darin auftretende Fehler von A_{Ac} größer, was im benutzten Auswerteprogramm zu berücksichtigen ist.

Für verschiedene relative Fehler der NWW wird die davon abhängige Standardabweichung $s(R_{Ac})$ in die obigen Gleichungen für Erkennungs- und Nachweisgrenze eingesetzt. Dadurch ändert sich auch die Standardabweichung der Mn-54-Zählrate R_{Mn} , was hier nicht erläutert werden soll. Die nachfolgende Tabelle zeigt Ergebnisse solcher Rechnungen, die mit dem in der Leitstelle G vorhandenen Auswerteprogramm durchgeführt wurden, in dem diese Algorithmen implementiert sind. (Für 0% Fehler der NWW ergaben sich mit diesem Programm genau die Werte für Erkennungs- und Nachweisgrenze, die oben gerechnet wurden.):

Fehler der NWW $s(\varepsilon)/\varepsilon$ (%)	Erkennungsgrenze R_{Mn}^* (s^{-1})	Nachweisgrenze \hat{R}_{Mn}^* (s^{-1})
0	$3,72 \cdot 10^{-4}$	$5,77 \cdot 10^{-4}$
5	$4,19 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^{-4}$
7	$4,63 \cdot 10^{-4}$	$7,18 \cdot 10^{-4}$
10	$5,63 \cdot 10^{-4}$	$8,71 \cdot 10^{-4}$

Diese Tabelle macht deutlich, daß bei einem Fehler der Nachweiswahrscheinlichkeit von 5% eine Erhöhung von Erkennungs- und Nachweisgrenze von 12,6% resultiert. Bei einem Fehler von 10% beträgt diese Erhöhung 51%.

Wenn von der Linie bei 835 keV kein anderweitig ermittelter Anteil abgezogen wird, ist die Erhöhung der Erkennungs- und Nachweisgrenze für Mn-54 deutlich geringer, als in Abschnitt 4.9.2 allgemein gezeigt wurde.

Bewertung des Ergebnisses

Da die gefundene Mn-54-Zählrate von $9,9 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ kleiner als die Erkennungsgrenze von $4,2 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ ist (mit 5% Fehler der Nachweiswahrscheinlichkeit berechnet), kann angenommen werden, daß keine Mn-54-Aktivität in der Probe vorliegt. Als Ergebnis ist – auf zwei signifikante Stellen gerundet – entsprechend den Ausführungen im Kapitel IV.4 anzugeben:

$$R_{Mn} < 6,5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

Die gefundene Nachweisgrenze von $6,5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ besagt, daß mit diesem Meßverfahren unter den Meßbedingungen, die durch die eingangs angegebenen Parameter wie Null-effekte, Meßzeiten, Nachweiswahrscheinlichkeit, Ac-228-Aktivität usw. charakterisiert sind, eine Mn-54-Zählrate von mindestens dieser Größe nachgewiesen wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der bei einer Einzelmessung gefundene Meßwert oberhalb der Erkennungsgrenze von $4,2 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ liegt, beträgt dann mindestens 95%.

6.7 Einfluß des Compton-Kontinuums bei der Berechnung von Nachweis- und Erkennungsgrenzen für gammaspektrometrische Messungen

Bei der Gamma-Spektrometrie werden die Nachweis- und Erkennungsgrenze für ein bestimmtes Radionuklid nach den Gleichungen (2.8) und (2.13) bzw. (4.31 a) und (4.32 a) berechnet.

Diese lauten:

$$G^* = \varphi \cdot R_n^* = \varphi_A \frac{k_{1-\alpha}^2}{2t_m} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4b \bar{R}_0(E_\gamma) \cdot t_m}{k_{1-\alpha}^2} \left(1 + \frac{b}{2L} \right)} \right) \quad (2.8)$$

$$G = \varphi \cdot \hat{R}_n^* = \varphi_A \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{2t_m} \left(k_{1-\alpha} + \sqrt{k_{1-\alpha}^2 + 4b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma) t_m \left(1 + \frac{b}{2L} \right)} \right) \quad (2.13)$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung $\bar{R}_0(E_\gamma) = \bar{N}_0(E_\gamma)/t_m$, wobei $\bar{N}_0(E_\gamma)$ gleich der mittleren Impulszahl des Nulleffektes pro Kanal bei der Energie E_γ während der Meßzeit t_m ist, folgt daraus, daß sowohl die Erkennungsgrenze als auch die Nachweisgrenze der Wurzel aus der Zahl der Impulse des Nulleffektes direkt proportional und der Meßzeit umgekehrt proportional ist. Diese Proportionalitätsbeziehungen gelten auch für die Gleichungen zur näherungsweise Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenze, die im Abschnitt 2.2 angegeben sind.

Das bedeutet, daß z. B. für eine bestimmte Meßanordnung – unter sonst gleichen Bedingungen – die Erkennungs- und Nachweisgrenze durch Erhöhung der Meßzeit herabgesetzt werden kann. Das heißt andererseits, daß die Forderung, eine bestimmte Nachweisgrenze mit einer Meßanordnung zu erreichen, das Festlegen einer bestimmten Mindestmeßzeit bedeutet.

Die Ermittlung der Erkennungs- und Nachweisgrenze einer Meßanordnung geschieht in der Praxis im allgemeinen durch wiederholtes Messen des Untergrundes bzw. Nulleffektes. Für gammaspektrometrische Messungen können daraus nach den in Abschnitt 2.2 angegebenen Gleichungen für verschiedene Nuklide die niedrigsten erreichbaren Werte der Erkennungs- und Nachweisgrenzen für eine bestimmte Meßanordnung und vorgegebene Meßzeiten berechnet werden. Der Grund dafür, daß in der Praxis im allgemeinen höhere Werte für Erkennungs- und Nachweisgrenzen bei gammaspektrometrischen Messungen berechnet werden, liegt darin, daß sich bei Anwesenheit von bestimmten Nukliden in einer Probe der Nulleffekt an den Stellen des Gamma-Spektrums erhöht, deren Energie unterhalb der Gamma-Energie der in der Probe vorhandenen Nuklide liegt. Ursache hierfür ist, daß mit wachsender Intensität eines Photopeaks auch dessen «Compton-Kontinuum» höhere Werte annimmt. Dieser Effekt hat zur Folge, daß bei jeder gammaspektrometrischen Messung Erkennungs- und Nachweisgrenzen für die in einer Probe nicht nachweisbaren Radionuklide gesondert ermittelt werden müssen, da – ganz abgesehen von unterschiedlichen Meßzeiten – in jeder Probe zunächst mit der Anwesenheit von Radionukliden in unterschiedlichen Konzentrationen gerechnet werden muß. Das gilt auch dann, wenn mit kurzzeitigen Schwankungen des Nulleffektes zu rechnen ist. Da die Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen im allgemeinen Bestandteil des Auswerteprogramms von Gamma-Spektren ist, bedeutet dies für die Praxis aber keinen zusätzlichen Aufwand.

Um die Problematik der Erhöhung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen infolge erhöhten Compton-Kontinuums an einem Beispiel zu erläutern, wird auf Abbildung 2 verwiesen. Darin sind Ausschnitte des Gammaskpektrums einer Probe, in der die Nuklide Co-60, Cs-134 und Cs-137 enthalten sind (Kurve 1), und des bei gleicher Messung bestimmten Gamma-Spektrums des Nulleffektes der Meßanordnung (Kurve 2) dargestellt.

Da der Untergrund des Gamma-Spektrums der Probe (Kurve 1) – wie z. B. an den Stellen der Gammalinien für Mn-54 und I-131 – gegenüber dem Gamma-Spektrum des Nulleffektes (Kurve 2) um etwa den Faktor 10 höher liegt infolge Erhöhung des Compton-Kontinuums durch höherenergetische Gamma-Linien, sind für diese Radionuklide die bei der Messung dieser Probe berechneten Erkennungs- und Nachweisgrenzen etwa um den Faktor 3 höher als die aus dem Gamma-Spektrum des Nulleffektes (Kurve 1) berechneten Werte. Auf die graphische Darstellung der Gamma-Linien von Co-60 und Cs-134 wurde aus Platzgründen in der Abbildung verzichtet.

In den folgenden Tabellen sind für das gewählte Beispiel die mit einer im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes benutzten Meßanordnung unter diesen Bedingungen erreichbaren Erkennungs- und Nachweisgrenzen für die

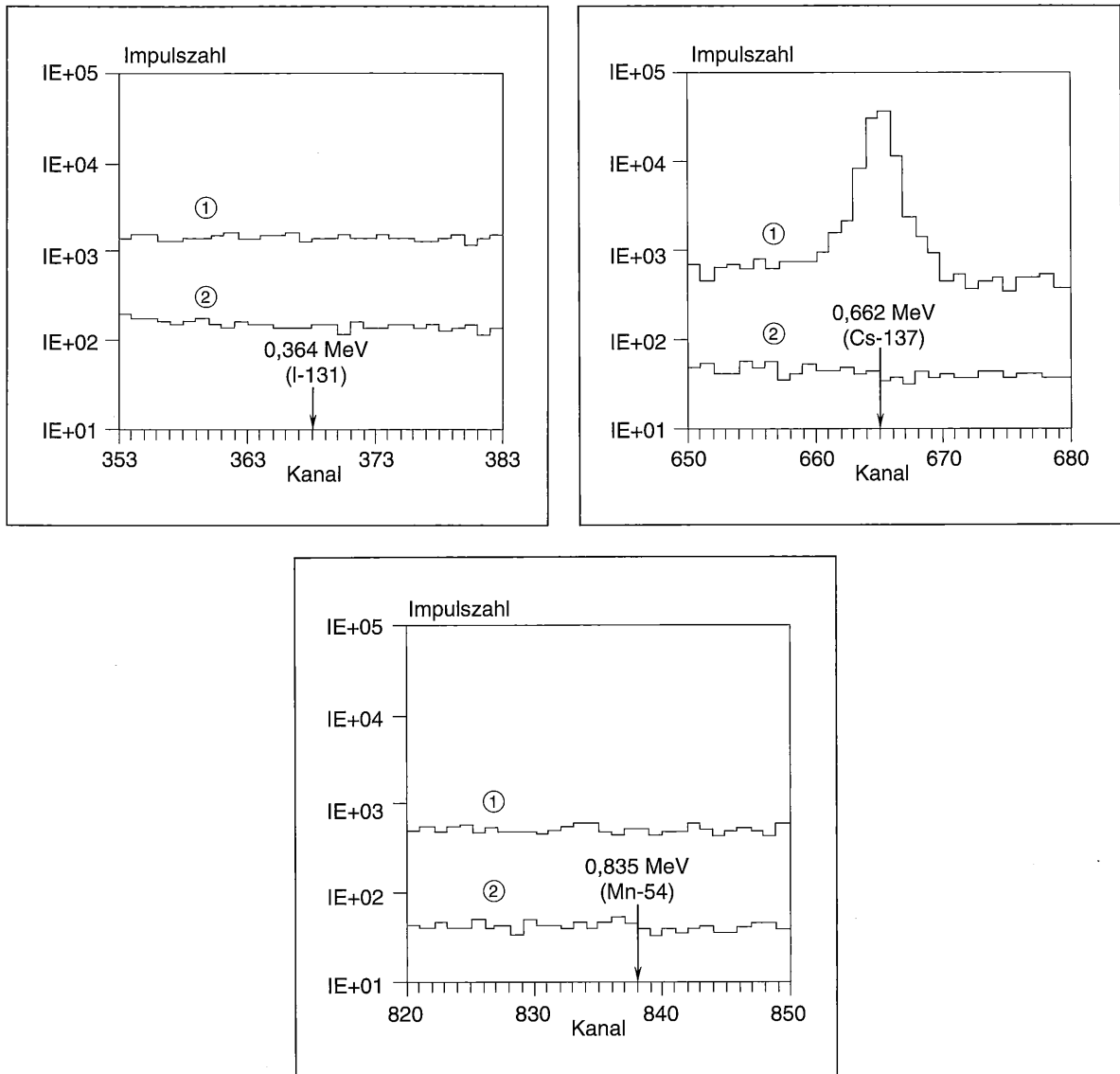


Abb. 2: Ausschnitte aus einem γ -Spektrum ($t_m = 1000$ min)

1. Abwasserprobe (mit Co-60, Cs-134 und Cs-137)
2. Nulleffekt/Untergrund

Messung einer 1-l-Wasserprobe während einer Meßzeit von $t_m = 1000$ min gegenübergestellt. Daraus geht hervor, daß im Fall der Messung der Probe die Erkennungs- und Nachweisgrenzen für die nicht nachweisbaren Nuklide Mn-54 und I-131 etwa um den Faktor 3 bzw. 4 über den entsprechenden Werten liegen, die aus einem reinen Nulleffektspektrum berechnet werden.

Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen aus:

a) Messung des Nulleffektes (Kurve 2)

Radionuklid	E_γ (MeV)	Erkennungsgrenze g^* ($Bq \cdot l^{-1}$)	Nachweisgrenze g ($Bq \cdot l^{-1}$)
I-131	0,364	0,35	0,54
Mn-54	0,835	0,31	0,48

b) Messung der Probe (Kurve 1)

Radionuklid	E_γ (MeV)	Erkennungsgrenze g^* ($Bq \cdot l^{-1}$)	Nachweisgrenze g ($Bq \cdot l^{-1}$)
I-131	0,364	1,3	2,0
Mn-54	0,835	0,9	1,4

Aktivitätskonzentration von Cs-137 in der Probe: $725 Bq \cdot l^{-1}$

6.8 Alphaspektrometrische Bestimmung von Pu-Isotopen in einer Lebensmittelprobe

Es soll die Pu-239/240-Aktivität in einer Grünkohlprobe (vgl. Meßanleitung E- α -SPEKT-LEBM-01) ermittelt werden. Der radiochemisch analysierten Probe wurde vor Beginn eine bekannte Aktivität des Tracers Pu-242 zur Bestimmung der chemischen Ausbeute zugegeben. Abb. 3 zeigt das mit einer Meßzeit von $8,64 \cdot 10^4$ s aufgenommene Alpha-Spektrum. Der Einfachheit halber wird hier nur die Aktivität des Pu-239/240 ausgewertet. Die Alphalinien sind gut voneinander getrennt. Es ist also statthaft, die Pu-239/240-Bruttoszählrate als Integral in den Grenzen B bis C (vgl. Abb. 3), sowie die Pu-242-Bruttoszählrate als Integral in den Grenzen A bis B zu berechnen. Die entsprechenden Nulleffekt-Zählraten werden aus dem Spektrum einer separaten Blindanalyse ermittelt.

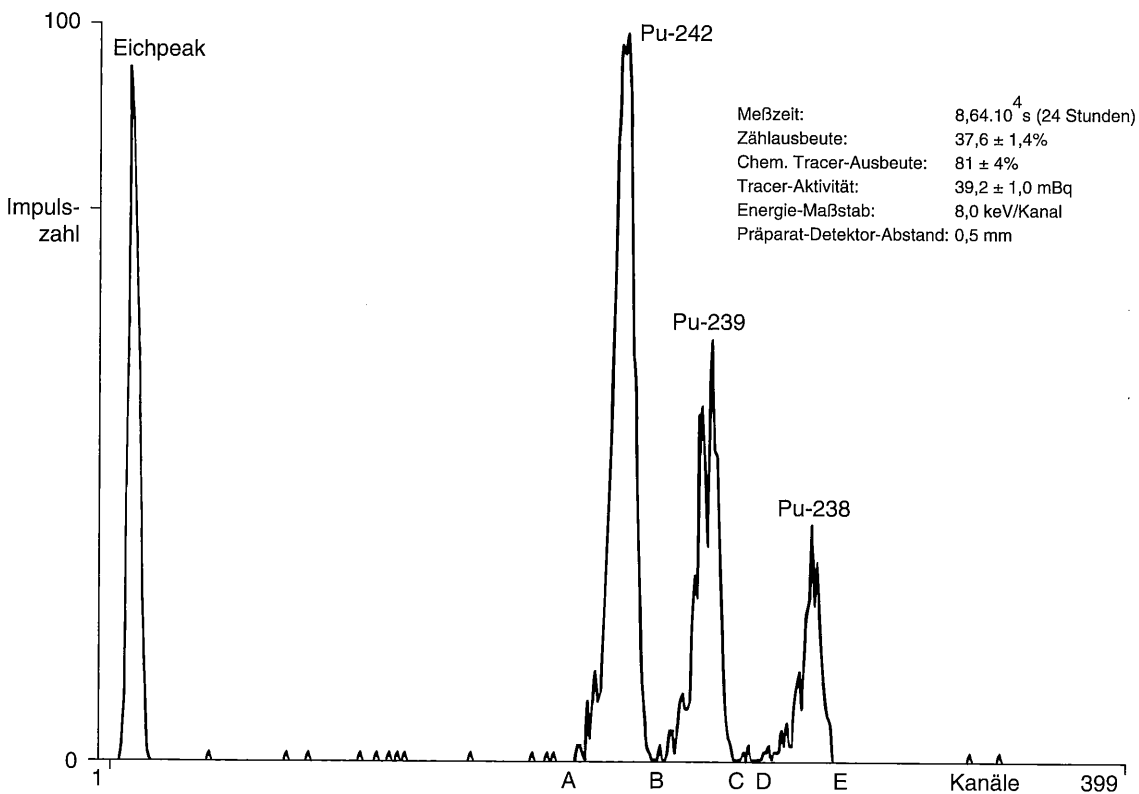


Abb. 3: Alpha-Spektrum von Plutonium-Isotopen in einer Grünkohlflasche

Die für die Berechnung benötigten Meßgrößen – es werden hier Impulsanzahlen verwendet – sind nachfolgend aufgelistet:

A_{Tr}	Aktivität des zugesetzten Pu-242-Tracers	(0,0392 Bq)
t_m	Meßzeit der Probe	$(8,64 \cdot 10^4 \text{ s})$
t_0	Meßzeit des Nulleffektes	$(3,46 \cdot 10^5 \text{ s})$
q	Verhältnis t_m/t_0	(0,25)
N_{Tr}	Bruttoimpulsanzahl im Bereich der Pu-242-Linie	(1020 Impulse)
N_{T0}	Nulleffektimpulsanzahl der Pu-242-Linie (während Meßzeit $t_0 = 4 t_m$ erhalten)	(16 Impulse)
N_p	Bruttoimpulsanzahl im Bereich der Pu-239/240-Linie	(517 Impulse)
N_{p0}	Nulleffektimpulsanzahl der Pu-239/240-Linie (während Meßzeit $t_0 = 4 t_m$ erhalten)	(12 Impulse)
m_A	Masse der analysierten Grünkohl-Asche	(0,020 kg)
q_F	Verhältnis Feuchtmasse/Aschemasse	(67,0)
η_V	Veraschungsausbeute	(0,90)
ε	Detektornachweiswahrscheinlichkeit	$(0,376 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
$k_{1-\alpha}$	Quantil der Normalverteilung	(3,0)
$k_{1-\beta}$	Quantil der Normalverteilung	(1,645)

Die relative Standardabweichung der Aktivität des Tracers sei 3 %, d. h. $s(A_{Tr})/A_{Tr} = 0,03$. Die auf die Feuchtmasse bezogene spezifische Aktivität a für Pu-239/240 wird nach der folgenden Gleichung (Gl. 4.51 b) ermittelt:

$$a = \frac{A_{Tr}}{m_A \cdot q_F \cdot \eta_V} \cdot \frac{(N_p - q \cdot N_{p0})}{(N_{Tr} - q \cdot N_{T0})} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Setzt man die obigen gemessenen Größen ein, ergibt sich:

$$a = \frac{0,0392}{0,020 \cdot 67 \cdot 0,90} \cdot \frac{(517 - 0,25 \cdot 12)}{(1020 - 0,25 \cdot 16)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a = \frac{0,0392}{1,206} \cdot \frac{514}{1016} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a = 0,0164 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Gl. 4.53 b gibt an, wie die Standardabweichung zu berechnen ist:

$$s(a) = a \cdot \sqrt{\frac{N_p + q^2 \cdot N_{p0}}{(N_p - q \cdot N_{p0})^2} + \frac{N_{Tr} + q^2 \cdot N_{T0}}{(N_{Tr} - q \cdot N_{T0})^2} + \frac{s^2(A_{Tr})}{A_{Tr}^2}}$$

Man erhält nach Einsetzen der Größen:

$$s(a) = 0,0164 \cdot \sqrt{\frac{(517 + 0,25^2 \cdot 12)}{(517 - 0,25 \cdot 12)^2} + \frac{(1020 + 0,25^2 \cdot 16)}{(1020 - 0,25 \cdot 16)^2} + (0,03)^2} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$s(a) = 0,0164 \cdot \sqrt{0,00196 + 0,000989 + 0,00090} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$s(a) = 0,00102 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Um Erkennungs- und Nachweisgrenze berechnen zu können, bestimmt man zunächst die folgenden Größen:

Nulleffektzählrate R_0 der Pu-239/240-Linie:

$$R_0 = N_{P0}/t_0 = 12/(3,46 \cdot 10^5) \text{ s}^{-1} = 3,47 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Chemische Ausbeute nach Gl. 4.54b:

$$\eta = \frac{(1020 - 0,25 \cdot 16)/(8,64 \cdot 10^4)}{0,376 \cdot 0,0392} = 0,798$$

Verfahrensbezogener Kalibrierfaktor φ :

$$\varphi = 1/(\epsilon \cdot \eta \cdot m_A \cdot q^F \cdot \eta_V) = 1/(0,376 \cdot 0,798 \cdot 0,020 \cdot 67 \cdot 0,90) \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\varphi = 2,764 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Damit kann nach Gl. 2.1 die Erkennungsgrenze g^* berechnet werden:

$$g^* = \varphi \cdot \frac{k_{1-\alpha}^2}{2 \cdot t_0} \cdot \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4R_0 t_0}{k_{1-\alpha}^2} \cdot \left(1 + \frac{t_0}{t_m}\right)} \right]$$

Man erhält nach Einsetzen:

$$g^* = 2,764 \cdot \frac{9}{2 \cdot 3,46 \cdot 10^5} \cdot \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot 3,47 \cdot 10^{-5} \cdot 3,46 \cdot 10^5}{3^2} \cdot (1 + 4)} \right] \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g^* = 3,594 \cdot 10^{-5} \cdot (1 + \sqrt{1 + 5,336 \cdot (5)}) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g^* = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Nach Gl. 2.4 wird die Nachweisgrenze g berechnet:

$$g = \varphi \cdot \left[(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\hat{R}_0 \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2}{4} \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) \right]$$

Man erhält (für den Erwartungswert \hat{R}_0 wird der weiter oben angegebene Schätzwert eingesetzt):

$$g = 2,764 \cdot \left[(3 + 1,645) \cdot \sqrt{3,47 \cdot 10^{-5} (1,446 \cdot 10^{-5})} + \frac{(3 + 1,645)^2}{4} (1,446 \cdot 10^{-5}) \right] \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g = 2,764 \cdot [4,645 \cdot 2,240 \cdot 10^{-5} + 5,394 \cdot 1,446 \cdot 10^{-5}] \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g = 5,03 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Bewertung des Ergebnisses

Da die gefundene Pu-239/240-Aktivität von $0,0164 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ größer als die Erkennungsgrenze von $2,25 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ist, kann angenommen werden, daß eine Pu-239/240-Aktivität in der Probe vorliegt. Als Ergebnis ist – gerundet – anzugeben:

$$a = (0,016 \pm 0,001) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{bzw.}$$

$$a = 0,016 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 6,2\%$$

Die gefundene Nachweisgrenze von $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ besagt, daß mit diesem Meßverfahren unter den Meßbedingungen, die durch die eingangs angegebenen Parameter wie Nulleffekte, Meßzeiten, Nachweiswahrscheinlichkeit, Traceraktivität usw. charakterisiert sind, eine Aktivität von mindestens dieser Größe nachgewiesen wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der bei einer Einzelmessung gefundene Meßwert oberhalb der Erkennungsgrenze von $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ liegt, beträgt dann mindestens 95 %.

Literatur

- (1) DIN-Norm 25482 Teil 1: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen – Zählende Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbeeinflussungseinflusses. Beuth-Verlag GmbH, Berlin, April 1989
- (2) DIN-Norm 25482 Teil 2: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen – Zählende spektrometrische Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbeeinflussungseinflusses. Beuth-Verlag GmbH, Berlin 1992 (in Vorbereitung)
- (3) G. Kanisch, H. Rühle: Nachweisgrenzen und Meßunsicherheit. 1. Fachliches Kolloquium zum integrierten Meß- und Informationssystem (IMIS) zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt. 18.–20. April 1989, Neuherberg
- (4) DIN-Norm 25482 Teil 3: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen – Messungen mit linearen analog arbeitenden Zählratenmeßgeräten (Ratemetern). Beuth-Verlag GmbH, Berlin 1992 (in Vorbereitung)
- (5) J. J. Donn, R. L. Wolke: The Statistical Interpretation of Counting from Measurements of Low-Level Radioactivity. Health Physics 32 (1977) 1–14
- (6) B. Altshuler, B. Pasternack: Statistical Measures of the Lower Limit of Detection of a Radioactivity Counter. Health Physics 9 (1963) 293–298
- (7) V. C. Rogers: Detection Limits for Gamma-Ray Spectral Analysis Anal. Chem. 42 (1970) 807–808
- (8) H. Hoetzl: Statistical Aspects in Radioactivity Measurements. GSF-Bericht S-620, Oktober 1979. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, Neuherberg
- (9) K. Debertin: Meßanleitungen für die Bestimmung von Gammastrahlen-Emissionsraten mit Germanium-Detektoren. PTB-Bericht Ra-12, September 1980. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig
- (10) DIN-Norm 25482 Teil 6: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen – Zählende Messungen mit Berücksichtigung des Probenbeeinflussungs- und Geräteinflusses. Beuth-Verlag GmbH, Berlin 1992 (in Vorbereitung)
- (11) DIN-Norm 1319 Teil 3: Grundbegriffe der Meßtechnik. Begriffe für die Meßunsicherheit und für die Beurteilung von Meßgeräten und Meßeinrichtungen. Beuth-Verlag GmbH, Berlin, August 1983
- (12) L. Weise: Statistische Auswertung von Kernstrahlungsmessungen. Verlag R. Oldenburg, München, 1971
- (13) DIN-Norm 25482 Teil 5: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen – Zählende hochauflösende gammaspektrometrische Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbeeinflussungseinflusses. Beuth-Verlag GmbH, Berlin 1991 (Entwurf)
- (14) Private Mitteilung von L. Baringhaus, Institut für Mathematische Stochastik der Universität Hannover